

ORSAY

Série A, N°

N° D'ordre 685

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
(MENTION CHIMIE)

PAR

Didier VILLET

HETERODIFFUSION A DILUTION INFINIE DU POLONIUM 210
DANS LE CUIVRE, L'ARGENT ET L'OR

SOUTENUE LE

1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. MAGAT

: PRÉSIDENT

P. LACOMBE

Y. ADDA

EXAMINATEURS

LE GRAND DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE

LE GRAND DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE

LE GRAND DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE

LE GRAND DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE

LE GRAND DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE

LE GRAND DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE
DE LA VILLE DE BOULONNE

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
(MENTION CHIMIE)

PAR

Didier VILLET

—♦—

HETERODIFFUSION A DILUTION INFINIE DU POLONIUM 210
DANS LE CUIVRE, L'ARGENT ET L'OR

—♦—

SOUTENUE LE

1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. MAGAT

: PRÉSIDENT

P. LACOMBE

Y. ADDA

} EXAMINATEURS

THE

1899

THE

1899

THE

1899

THE

1899

1899

1899



THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

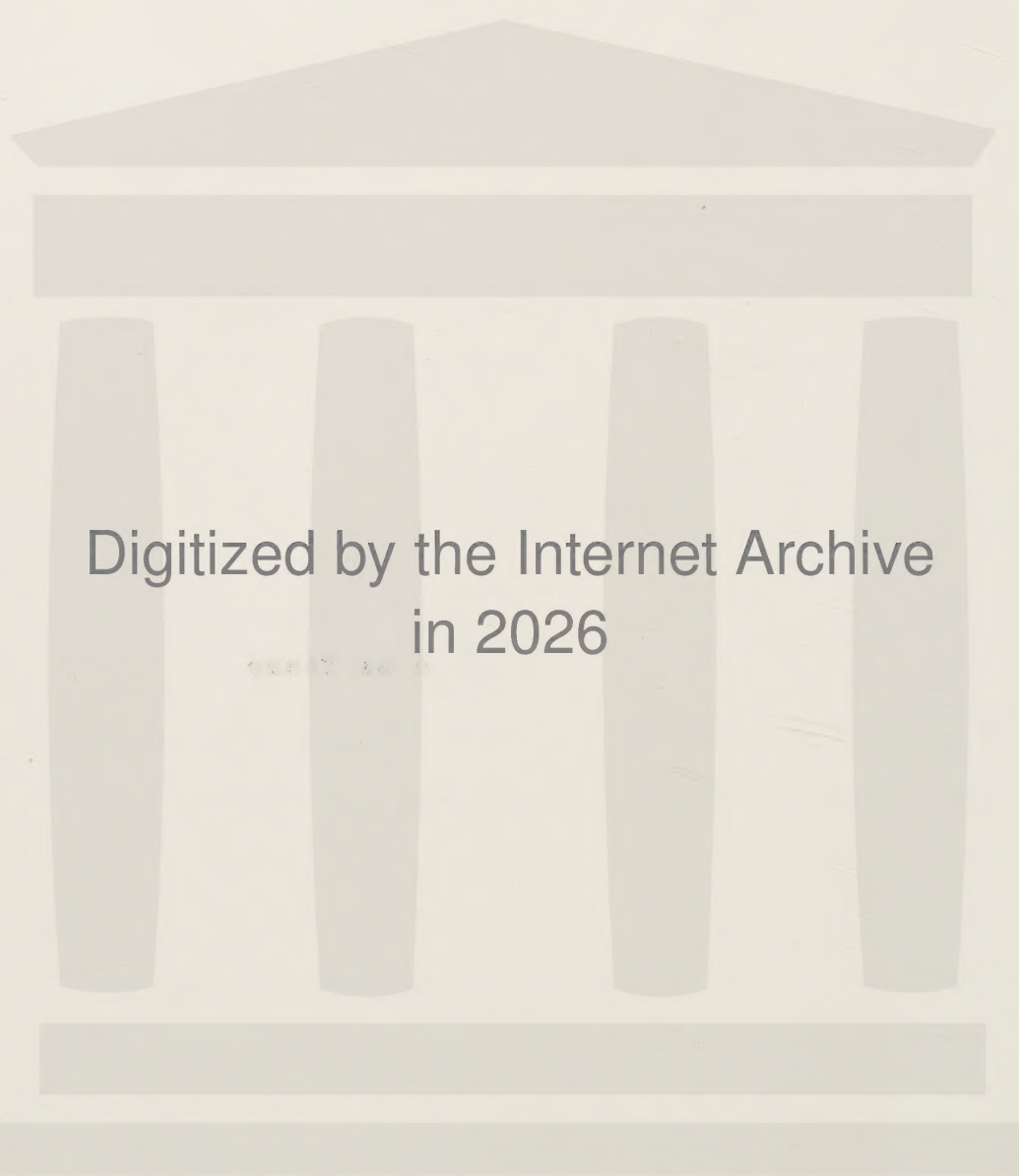
Le premier est d'offrir aux personnes de
bonne volonté l'assurance d'un bon accueil
et de leur faire connaître les avantages
qu'ils peuvent en retirer.

Le second est d'offrir aux personnes de
bonne volonté l'assurance d'un bon accueil
et de leur faire connaître les avantages
qu'ils peuvent en retirer.

Le troisième est d'offrir aux personnes de
bonne volonté l'assurance d'un bon accueil
et de leur faire connaître les avantages
qu'ils peuvent en retirer.

Le quatrième est d'offrir aux personnes de
bonne volonté l'assurance d'un bon accueil
et de leur faire connaître les avantages
qu'ils peuvent en retirer.

à ma femme



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552004_0007

Ce travail a été effectué sous le patronage de Monsieur le Professeur HAISSINSKY, et je tiens à lui exprimer ici ma gratitude pour les conseils dont il m'a fait bénéficier et pour la patience dont il a fait preuve à mon égard.

Je remercie Messieurs les Professeurs M. MAGAT et P. LACOMBE, ainsi que le Docteur Y. ADDA pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury chargé de juger ce travail.

Je remercie Monsieur HENRY qui m'a accueilli dans les laboratoires de Saclay et a bien voulu manifester de l'intérêt pour ce travail.

Je remercie enfin Monsieur DESROCHES et tous mes camarades de la cellule 7 auprès de qui j'ai trouvé une aide amicale et précieuse.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

- I- Intérêt de l'étude de la diffusion du polonium dans les métaux.
- II- Objet des études de diffusion à l'état solide.
- III- Place des expériences d'hétérodiffusion à dilution infinie parmi les différents types d'expériences de diffusion.
- IV- Rappel théorique sur la diffusion.
 - IV-1- L'équation de Fick
 - IV-2- Le mouvement aléatoire
 - IV-3- Les mécanismes élémentaires de diffusion
 - IV-4- Les corrélations entre sauts
- V- Hétérodiffusion à dilution infinie
 - V-1- Expression de D_{A*}^A et D_{B*}^A
 - V-2- Expression de Q_0 et Q_2
 - V-3- Expression de Q_0-Q_2

Annexe 1

Annexe 2

Bibliographie

CHAPITRE II- METHODE EXPERIMENTALE

- I- Principe de la méthode expérimentale
- II- Techniques expérimentales
 - II-1- Préparation des échantillons
 - II-2- Cellule de dépôt
 - II-3- Purification de l'azote
 - II-4- Dépôt du polonium
 - II-5- Dépôt électrolytique de protection
 - II-6- Traitement de diffusion
 - II-7- Machine à surfacer
 - II-8- Mesure de la radioactivité

CHAPITRE I - INTRODUCTION

- I-1- Définition de l'essai de diffusion de polymère
- I-2- Objectifs de l'essai de diffusion de polymère
- I-3- Principes de l'essai de diffusion de polymère
- I-4- Méthodes de l'essai de diffusion de polymère
- I-5- Résultats de l'essai de diffusion de polymère
- I-6- Conclusion de l'essai de diffusion de polymère
- I-7- Bibliographie de l'essai de diffusion de polymère
- I-8- Annexes de l'essai de diffusion de polymère
- I-9- Références de l'essai de diffusion de polymère
- I-10- Index de l'essai de diffusion de polymère

CHAPITRE II - MÉTHODES EXPERIMENTALES

- II-1- Principe de la méthode expérimentale
- II-2- Techniques expérimentales
- II-3- Préparation des échantillons
- II-4- Cellule de diffusion
- II-5- Préparation de l'échantillon
- II-6- Détermination de la diffusion
- II-7- Détermination de la diffusion
- II-8- Détermination de la diffusion
- II-9- Détermination de la diffusion
- II-10- Détermination de la diffusion

III- Résolution de l'équation de Fick

III-1- Conditions aux limites

III-2- Hypothèses simplificatrices

Annexe 1

Annexe 2

Bibliographie

CHAPITRE III - RESULTATS

I- Etablissement des courbes donnant la variation de la concentration en fonction de la pénétration

II- Calcul des coefficients de diffusion

III- Variation du coefficient de diffusion avec la température

IV- Calcul des erreurs sur le coefficient de diffusion

Bibliographie

CHAPITRE IV - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

I- Considérations générales

I-1- Effet de dimension

I-2- Effets électroniques

II- Calcul utilisant la méthode de LE CLAIRE

II-1- Base du calcul

II-2- Calcul des différents termes de ΔQ

1) rappel des hypothèses

2) expression de δE_f

3) forme du potentiel

4) calcul de δE_f

5) expression de δE_{m_2}

6) expression et calcul de C

III- Discussion des résultats

III-1- Comparaison entre les différences
d'énergie d'activation théoriques
et expérimentales

III-2- Discussion des autres termes

III-3- Comparaison de nos résultats avec
ceux donnés par LE CLAIRE

IV- Conclusions

Bibliographie

Liste des auteurs cités

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I- Intérêt de l'étude de la diffusion du polonium dans les métaux.

Le polonium est un élément dont il n'existe pas d'isotope stable. La radioactivité α de Po 210, qui est le plus utilisé parmi les isotopes de l'élément, permet son emploi dans une étude de diffusion à dilution infinie.

Les résultats obtenus par les différents auteurs <1> <2> <3> <4> <5> qui ont effectué des études de diffusion du polonium dans les métaux sont peu propices à une interprétation théorique du phénomène. En effet, dans la plupart des cas, les expériences ont été faites à basse température et dans des polycristaux. Il s'ensuit que les coefficients de diffusion donnés ne sont pas caractéristiques d'une diffusion intracristalline, car à basse température la diffusion intergranulaire devient prédominante.

Dans ce travail, nous avons cherché, par des expériences de diffusion réalisées à haute température dans des monocristaux, à relier nos résultats aux théories existantes. Les calculs théoriques relatifs à l'hétérodiffusion <6> <7> s'appliquent particulièrement bien aux métaux-soutres monovalents de structure cubique à face centrée; notre choix s'est donc porté sur les métaux nobles: cuivre, argent et or dans lesquels le mécanisme de diffusion est bien connu.

II- Objet des études de diffusion à l'état solide-

La diffusion dans les gaz et les liquides est un phénomène très anciennement connu. Elle intéresse également l'état solide, mais, dans ce cas, il a fallu longtemps avant qu'on puisse l'étudier. La diffusion à l'état solide est caractérisée par sa faible vitesse; il faut en général porter les solides à haute température pour que le transport de matière qui constitue la diffusion soit observable. La diffusion permet d'étudier la migration des atomes dans un

solide et de déterminer l'influence des imperfections structurales (lacunes, intersticiels, etc...) sur cette migration.

Dans un réseau cristallin, les sites sur lesquels peut se trouver un atome sont bien définis. Pour migrer un atome doit sauter de site en site et chacun des sauts qu'il effectue a une longueur précise. Il faut donc déterminer la fréquence des sauts atomiques et la relation entre celle-ci et le flux des atomes sous l'effet d'une force.

III-Place des expériences d'hétérodiffusion à dilution infinie parmi les différents types d'expériences de diffusion -

Pour obtenir les relations précédentes, on peut imaginer plusieurs types d'expériences.

La plus simple à mettre en oeuvre consiste à "plaquer" l'un contre l'autre deux échantillons de métaux différents A et B, et à suivre leur interpénétration en fonction du traitement thermique. Ce genre d'expérience ne permet pas une interprétation aisée des résultats obtenus. En effet, si un atome migre, c'est sous l'action d'un gradient de concentration que l'on a établi pour provoquer la diffusion. Ce gradient, qui est très élevé pendant les premiers temps de la diffusion, décroît ensuite et, par conséquent, l'atome qui se déplace est soumis à une force variable. De plus, les forces de liaison qui maintiennent un atome dans une position stable peuvent varier suivant sa position.

Pour simplifier le phénomène, il est nécessaire de réduire les gradients de concentration. Pour cela, on peut faire une expérience de diffusion en remplaçant le métal B par un alliage AB. Plus la concentration en métal B dans l'alliage est petite, plus le gradient est faible.

On arrive ainsi, en diminuant la concentration en métal B, à des expériences de diffusion faites dans des

conditions dites de "dilution infinie" où la concentration en métal B est si faible qu'au cours de sa migration un atome de B n'a qu'une probabilité très faible de rencontrer un autre atome de B. L'atome B se déplace dans le métal A sous l'action d'une force constante. On qualifie une telle expérience "d'hétérodiffusion à dilution infinie".

Ce type d'expérience est celui que nous désirions faire. Les résultats obtenus sur la migration des atomes B (polonium) dans le métal A (cuivre, argent ou or) vont l'être dans des conditions bien définies. L'analyse théorique est cependant assez complexe du fait du comportement différent des atomes A et B avec les défauts ponctuels.

Une expérience de diffusion à dilution infinie n'est possible que si l'on possède une méthode d'analyse très fine: la plus utilisée est celle qui utilise la mesure de la radioactivité. Dans le cas général, il faut produire un isotope radioactif de l'élément que l'on veut faire diffuser. Pour nous le problème est simplifié puisque le polonium est naturellement radioactif.

On doit rapprocher l'analyse théorique d'une expérience d'hétérodiffusion à dilution infinie de celle, plus simple, d'une expérience d'autodiffusion.

Dans une expérience d'autodiffusion, on suit la diffusion des atomes d'un isotope radioactif de A dans A.

- Rappel théorique sur la diffusion -

Nous n'exposerons dans ce rappel que les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension du sujet.

Parmi les ouvrages généraux traitant de la diffusion dans les solides<8> <9> <10> <11> nous avons plus particulièrement utilisé celui de Y. Adda et J. Philibert <12> .

IV-1-L'équation de Fick -

Dans les expériences du type A/A* ou A/B* (* signifiant que l'atome est radioactif), on peut définir le flux d'atomes radioactifs: c'est le nombre de ces atomes qui traversent par unité de temps l'unité d'aire d'un plan perpendiculaire à la direction du flux.

Dans des conditions de milieu infini, la concentration en A étant constante, nous n'avons à suivre que la diffusion de A* ou B* sous l'effet d'un faible gradient $\frac{dc}{dx}$, où c désigne la concentration (nombre d'atomes par unité de volume) des atomes A* ou B*.

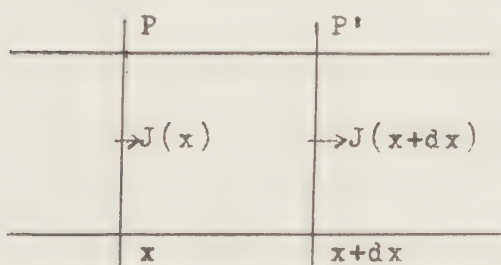
Si l'on admet que le flux est proportionnel au gradient, on peut écrire :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1) \quad 1^{\text{ère}} \text{ loi de Fick.}$$

La constante D a les dimensions $L^2 T^{-1}$, on l'appelle coefficient de diffusion de A* ou B* dans A.

Dans les expériences usuelles de diffusion à l'état solide, le gradient $\frac{dc}{dx}$ n'est pas constant puisque quel que soit sa valeur, il diminue au cours du temps jusqu'à être nul à l'équilibre. Il faut donc trouver une deuxième équation différentielle pour les processus transitoires.

On l'obtient en écrivant que dans tout le volume il y a conservation de la matière.



Si l'on considère un cylindre de section unité limité par les plans P et P', l'augmentation du nombre d'atomes pendant le temps dt dans le volume dx est:

$$[J(x) - J(x+dx)] dt$$

ou encore

$$-\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \cdot dt$$

Cette quantité est égale à $dc \cdot dx$, si dc désigne la variation

de concentration, d'où

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x}$$

Si l'on combine cette équation de conservation avec (1), on obtient

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2) \quad \text{2ème équation de Fick}$$

si D est indépendant de x.

La solution $c(x,t)$ de (2) va dépendre des conditions initiales et aux limites qui sont imposées par l'expérience.

IV-2-Le mouvement aléatoire -

Toutes les solutions de la 2ème équation de Fick font apparaître le trajet moyen parcouru par les atomes comme proportionnel à la racine carrée du temps. Si l'on rapproche ce résultat des lois du mouvement brownien, on constate qu'il y a analogie entre les deux phénomènes. En particulier, on peut démontrer l'équation de Fick à partir de considérations statistiques fondées sur les hypothèses qui sont à la base de la théorie du mouvement aléatoire :

- a) le mouvement de chaque particule est indépendant du mouvement de toutes les autres particules;
- b) les sauts successifs des particules sont indépendants les uns des autres.

La vérification de ces hypothèses nécessite que la particule se trouve constamment soumise aux mêmes forces. Cette condition est remplie lorsque la diffusion se fait à "dilution infinie".

Dans ce cas, on peut exprimer le coefficient de diffusion dans un cristal cubique en fonction de deux paramètres physiques : le paramètre cristallin a du solvant et la fréquence moyenne de saut Γ d'une particule dans une direction donnée :

$$D = \Gamma \cdot a^2 \quad (3)$$

Nous verrons plus loin que cette formule doit être légèrement corrigée du fait des corrélations entre sauts.

V-3- Les mécanismes élémentaires de diffusion -

Parmi les principaux mécanismes de diffusion que l'on peut imaginer (fig. 1) pour rendre compte de la diffusion intra-cristalline, il en est qui sont plus ou moins favorables du point de vue énergétique.

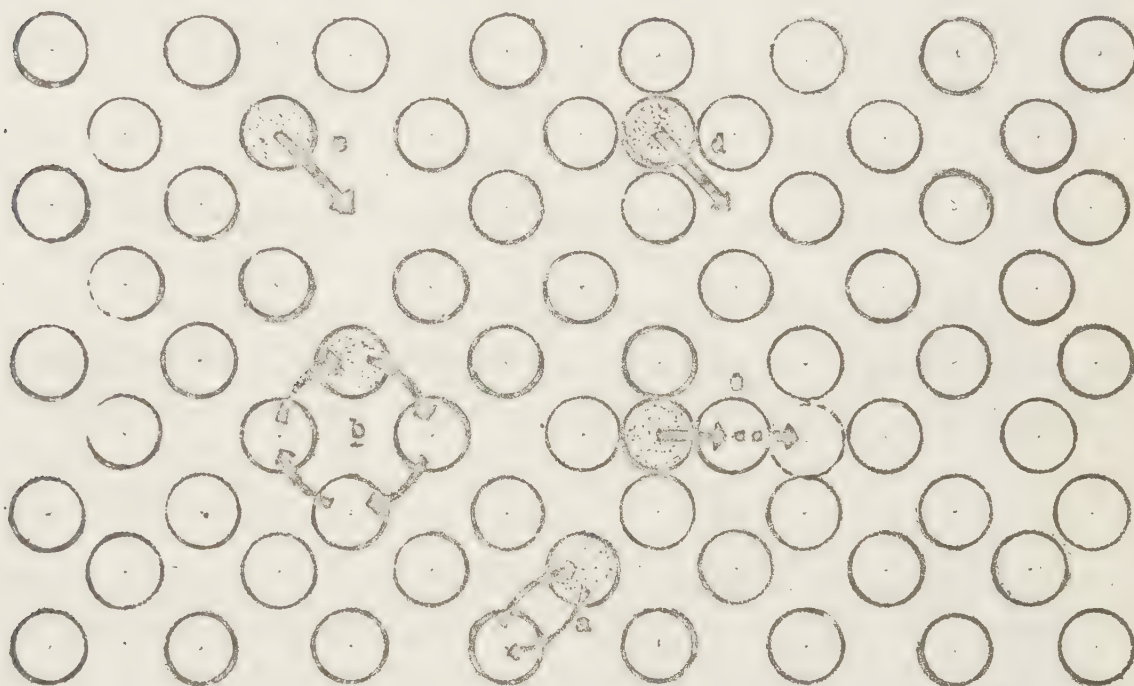


Fig. 1

Schéma des principaux mécanismes de diffusion

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| a) échange simple | d) interstitiel direct |
| b) échange cyclique | e) interstitiel indirect |
| c) lacunaire | |

Par exemple l'échange simple (a) ne pourra avoir lieu du fait de la très forte répulsion électronique entre les deux atomes. Les objections énergétiques disparaissent pour l'échange cyclique (b), mais la probabilité pour qu'un tel mouvement coordonné se fasse est très faible.

Il reste donc à faire appel aux défauts ponctuels: lacunes et interstitiels. La figure 1 visualise le mécanisme des différents échanges (c,d,e) possibles.

On sait que dans un phénomène thermiquement activé comme la diffusion dans un solide, les coefficients de diffusion vérifient, en général, la relation d' Arrhénius :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (4)$$

(cette expression n'est en toute rigueur valable que pour l'autodiffusion)

On peut montrer (voir annexe 1) que l'énergie d'activation Q est la somme de l'énergie de formation et de l'énergie de migration soit d'une lacune, soit d'un interstitiel.

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad (5)$$

La formule (5) doit permettre d'identifier le mécanisme de diffusion. C'est celui qui donne la plus faible valeur de Q . On a pu montrer <13> <14> <15> <16> que dans les métaux de structure cubique à face centrée, c'est le mécanisme lacunaire qui est le plus favorisé.

IV-4-Les corrélations entre sauts -

Dans le cas d'une diffusion par le mécanisme lacunaire, on ne peut plus dire que les sauts successifs sont indépendants les uns des autres : il y a corrélation entre les sauts.

En effet, considérons 2 sites voisins X et Y dans

un cristal, occupés respectivement par une lacune et un atome marqué M. Si M saute en X, la lacune se trouve en Y et comme la concentration en lacunes est faible, elle est probablement la seule lacune voisine de M. Il y a une certaine probabilité pour que le saut suivant la ramène dans sa position primitive, mais, elle peut aussi sauter vers n'importe lequel des n sites proches voisins (n est la coordinence), il y a donc une chance sur n qu'elle saute en X. Sur N sauts successifs, il y a donc N/n paires de sauts pour rien, soit $N(1-2/n) = fN$ sauts effectifs. f est le facteur de corrélation qui est plus petit que l'unité

La fréquence de saut dans l'équation (3) doit être remplacée par une fréquence efficace $f\Gamma$, si bien que l'équation devient :

$$D = f\Gamma a^2 \quad (6)$$

V-HETERODIFFUSION A DILUTION INFINIE -

Dans ce qui suit, nous ne considérerons que la diffusion par le mécanisme lacunaire dans les métaux de structure cubique à face centrée (CFC).

V-1-Expression de D_{A*}^A et D_{B*}^A -

Dans une structure du type CFC, on a

$$D = f\Gamma a^2$$

Pour un mécanisme lacunaire Γ s'exprime en fonction de la fréquence moyenne de vibration ν des atomes et de l'enthalpie libre de formation ΔG_f et de migration ΔG_m des lacunes.

$$\Gamma = \nu \exp\left(+\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right)$$

(on a décomposé ΔG suivant la relation $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$)

Dans cette expression k est la constante de Boltzmann et T la température en degrés Kelvin.

Le coefficient de diffusion peut alors s'écrire:

$$D = V a^2 f \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right) \quad (7)$$

Nous pouvons utiliser cette expression pour expliciter le coefficient d'autodiffusion D_{A*}^A et celui d'hétérodiffusion D_{B*}^A en convenant de repérer par l'indice 0 les grandeurs relatives à l'autodiffusion et par un indice 2 celles relatives à l'hétérodiffusion.

$$(8) \quad D_{A*}^A = V_0 f_0 a^2 \exp\left(\frac{\Delta S_{f_0} + \Delta S_{m_0}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{f_0} + \Delta H_{m_0}}{kT}\right)$$

$$(9) \quad D_{B*}^A = V_2 f_2 a^2 \exp\left(\frac{\Delta S_{f_2} + \Delta S_{m_2}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{f_2} + \Delta H_{m_2}}{kT}\right)$$

Ces coefficients satisfont à la relation d'Arrhénius et l'on a :

$$Q = - k \frac{\partial \log D}{\partial (1/T)} \quad (10)$$

2-Expression de Q_0 et Q_2 -

Pour l'autodiffusion, on voit facilement que :

$$Q_0 = \Delta H_{f_0} + \Delta H_{m_0} \quad (11)$$

puisque dans ce cas le facteur de corrélation f_0 est indépendant de la température et que V_0 reste constant (on suppose que la création d'une lacune ne s'accompagne pas d'une variation de volume).

Pour l'hétérodiffusion, f_2 (voir en annexe 2 l'expression de f_2 en fonction des différents types de sauts)

n'est pas indépendant de la température et on trouve :

$$Q_2 = \Delta Hf_2 + \Delta Hm_2 - k \frac{\delta \text{Log } f_2}{\delta (1/T)} \quad (12)$$

V-3-Expression de $Q_2 - Q_0$ -

On ne sait pas encore calculer de façon précise les facteurs de fréquences (D_0 dans la relation d'Arrhénius), ni les énergies d'activation, que se soit ceux d'autodiffusion ou ceux d'hétérodiffusion.

Par contre, dans certains cas, on peut relier (Le Claire < 7 >) Q_2 à Q_0 .

En effet, si l'on pose:

$$\delta Ef = \Delta Hf_2 - \Delta Hf_0 \quad (13)$$

$$\delta Em_2 = \Delta Hm_2 - \Delta Hm_0 \quad (14)$$

$$\text{et } C = k \frac{\delta \text{Log } f_2}{\delta (1/T)} \quad (15)$$

on obtient:

$$\Delta Q = \delta Ef + \delta Em_2 - C \quad (16)$$

L'impureté diffère en général du solvant par ses dimensions et par sa charge. A partir de ces données, il est possible d'imaginer un calcul < 6 > < 7 > < 17 > < 18 > des termes de droite de l'égalité (16).

Dans le chapitre 4, nous chercherons à relier nos résultats aux différentes théories existantes.

Signalons cependant que c'est la théorie de Lazarus < 6 > reprise et améliorée par Le Claire < 7 > qui rend le mieux compte des résultats d'hétérodiffusion dans les métaux nobles.

Cette théorie, qui néglige l'effet de taille, est basée sur la différence de valence entre l'impureté et le solvant. Elle suppose que les charges des ions sont ponctuelles et que la perturbation apportée par l'impureté est limitée aux premiers voisins.

Le Claire a perfectionné le calcul de Lazarus en utilisant pour l'évaluation de δE_{m_2} le modèle des deux demi-lacunes proposé par Huntington <19> et, en calculant le terme C dû au facteur de corrélation f_2 .

Les énergies d'activation pour l'autodiffusion dans le cuivre, l'argent et l'or sont connues. La détermination expérimentale des énergies d'activation pour l'hétérodiffusion à dilution infinie du polonium dans ces solvants va rendre possible la comparaison entre les différences d'énergie d'activation expérimentales et théoriques.

ANNEXE 1

(d'après <12>)

Reprenons la formule (3): $D = \Gamma a^2$

Pour que l'atome saute en un site proche voisin, il faut par exemple que ce site soit lacunaire. La fréquence de saut vers cette position est égale à la probabilité P qu'une lacune s'y trouve, multipliée par la fréquence moyenne w à laquelle l'atome peut sauter dans une lacune:

$$\Gamma = P.w$$

Le facteur P est égal à:

$$P = \exp \left(- \frac{\Delta G_f}{kT} \right)$$

où ΔG_f est l'enthalpie libre de formation des lacunes, k la constante de Boltzmann, T la température en degrés Kelvin. Le facteur w est la fréquence de saut vers un site lacunaire ou encore la fréquence de saut d'une lacune vers un site donné.

Pour sauter, l'atome doit franchir une barrière constituée par les proches voisins communs au site final et au site initial. Pour cela il faut lui fournir une certaine enthalpie libre de migration ΔG_m . L'atome effectue, par suite de l'agitation thermique, des vibrations autour de sa position d'équilibre à une fréquence ν (10^{13} s^{-1}) dans la direction du saut possible; la probabilité pour que cette agitation lui fournisse l'enthalpie libre ΔG_m nécessaire à franchir la barrière est donnée par la formule de Boltzmann, de sorte que

$$w = \nu \exp \left(- \frac{\Delta G_m}{kT} \right)$$

$$\text{On a donc : } D = P.w.a^2 = a^2 \nu \exp \left(- \frac{\Delta G_f + \Delta G_m}{kT} \right)$$

qui est l'expression du coefficient d'autodiffusion dans un cristal de structure cubique.

En décomposant l'enthalpie libre en termes d'enthalpie et d'entropie, suivant $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, on obtient

$$D = a^2 \gamma \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H}{kT} \right)$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_f + \Delta S_m \\ \Delta H &= \Delta H_f + \Delta H_m \end{aligned}$$

Si l'on pose $D_0 = a^2 \gamma \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right)$

on peut écrire

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

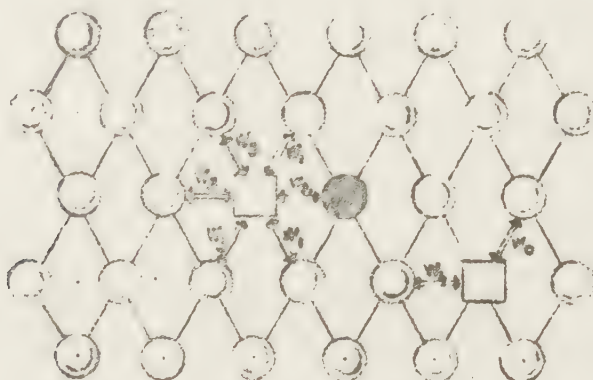
On retrouve l'expression bien connue du coefficient de diffusion, avec l'énergie d'activation Q exprimée en cal/mole ou Kcal/mole, le facteur de fréquence D_0 exprimé en cm^2/s et R , constante des gaz parfaits, en cal/mole.degré ou en Kcal/mole.degré ($R = kN$).

Nous arrivons a deux conclusions essentielles:

- 1) le coefficient d'autodiffusion varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius.
- 2) l'énergie d'activation Q est, dans l'hypothèse d'un mécanisme de diffusion par lacunes, la somme de l'énergie de formation ΔH_f et de l'énergie de migration ΔH_m de la lacune.

On aurait une expression identique pour un mécanisme interstitiel direct ou indirect avec les énergies de formation et de migration de l'interstitiel. Pour un mécanisme d'échange n'apparaîtraient que les termes relatifs à la migration des atomes du cycle.

Le facteur de corrélation f_2 pour l'hétérodiffusion exprime le fait que les sauts successifs d'une impureté ne se produisent pas parfaitement au hasard, à cause de l'asymétrie introduite par le groupe lacune-impureté. Le facteur de corrélation s'écrit en fonction des fréquences de saut w . Si pour l'autodiffusion il n'existe qu'une seule fréquence de saut, il n'en est pas de même pour l'hétérodiffusion où il faut en considérer au moins 4 (dans une structure CFC)



lacune

atome étranger

Définition des diverses fréquences de saut w d'une lacune en présence d'un atome étranger dans une structure CFC. (d'après <12>)

- 1) w_0 qui est la fréquence fondamentale d'échange lacune-atome A, lorsque aucun de ceux-ci n'est proche voisin d'un atome B.
- 2) w_1 qui est la fréquence d'échange lacune-atome A, tous deux proches voisins d'un atome B.
- 3) w_2 qui est la fréquence d'échange lacune-atome B.
- 4) w_3 qui est la fréquence d'échange lacune-atome A, la lacune étant proche voisine d'un atome B sans qu'un atome le soit (saut dissociatif).

5) w_4 qui est la fréquence d'échange lacune-atome A, l'atome A étant proche voisin d'un atome B sans que la lacune le soit(saut réassociatif).

L'expression de f_2 a été calculée par Le Claire et Lidiard<20> , pour un réseau CFC elle s'écrit:

$$f_2 = \frac{w_1 + 7/2 w_3}{w_1 + w_2 + 7/2 w_3} \quad (1)$$

avec $w_1 = \exp \left(- \frac{H_1}{RT} \right)$

$$w_2 = \exp \left(- \frac{H_2}{RT} \right)$$

$$w_3 = \exp \left(- \frac{H_3}{RT} \right)$$

En général H_1 , H_2 et H_3 ne sont pas égales de sorte que f_2 dépend de la température.

La formule (1) a été modifiée par Manning<21> qui a tenu compte des sauts réassociatifs :

$$f_2 = \frac{w_1 + 2,575 w_3}{w_1 + w_2 + 2,575 w_3}$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G. HEVESY et A. OBRUSHEVA, Nature, 115 - 674 - (1925)
- 2) H. JEDRZEJOWSKI, Acta Phys. Polon., 2 - 137 - (1933)
- 3) G. HEVESY, Trans. Farad.Soc., 34 - 841 - (1938)
- 4) K. W. FOSTER et T. E. EYLES, Mound Laboratory Miamisburg, rapport MLM 569 - (1951)
- 5) J. H. J. POOLE et J. N. T. WHITE, The Scientifics Proceedings Royal Dublin Soc., 27 - 1 - (1955)
- 6) D. LAZARUS, Phys. Rev., 93 - 973 - (1954)
- 7) A. D. LE CLAIRE, Phyl. Mag., 7 - 141 - (1962)
- 8) W. JOST, "Diffusion in solids, liquids, gases", Academic Press (New York) (1952)
- 9) D. LAZARUS, "Diffusion in metals", dans: Solid State Physics, Academic Press (New York), 10 - 71 - 126 - (1960)
- 10) W. SEITH, "Diffusion in metallen", Springer Verlag (Berlin) (1955)
- 11) P. SHEWMON, "Diffusion in solids", Mac Graw Hill (New York) (1963)
- 12) Y. ADDA et J. PHILIBERT, "La diffusion dans les solides", Presses Universitaires de France (Paris) (1966)
- 13) F. G. FUMI, Phyl. Mag., 46 - 1007 - (1955)
- 14) A. SEEGER et H. BROSS, Z Physik, 145 - 161 - (1956)
- 15) H. B. HUNTINGTON, Phys. Rev., 61 - 315 - (1942)
61 - 325 - (1942)
- 16) J. H. BARLETT et G. J. DIENES, Phys. Rev., 89 - 848 - (1953)
- 17) R. A. SWALIN, Acta Met., 5 - 443 - (1957)
- 18) A. W. OVERHAUSER (1953) cité par D. LAZARUS, dans Solid State Physics, 10 - 71 - 126 - (1960)
- 19) H. B. HUNTINGTON, Phys. Rev., 61 - 325 - (1942)
- 20) A. D. LE CLAIRE et A. B. LIDIARD, Phyl. Mag., B1 - 518 - (1956)
- 21) J. R. MANNING, Phys. Rev., 1 - 365 - (1958)
Phys. Rev., 116 - 819 - (1959)

CHAPITRE II

METHODE EXPERIMENTALE

METHODE EXPERIMENTALE

On prépare en général un couple de diffusion en déposant une petite quantité d'un isotope radioactif à la surface d'un échantillon semi-infini (c'est à dire d'épaisseur grande devant la profondeur de pénétration), puis on "soude" au dépôt un second échantillon semi-infini (voir plus bas). L'ensemble forme alors un milieu "infini".

Après un traitement thermique à température constante, on cherche à établir la courbe de concentration de l'élément diffusant en fonction de la longueur de pénétration.

A l'aide de la solution de l'équation de Fick pour les conditions initiales et aux limites qui correspondent au couple étudié, on calcule le coefficient de diffusion $D_{B^*}^A$ pour une température donnée.

1-PRINCIPE DE LA METHODE EXPERIMENTALE-

Pour préparer un couple, il faut, en premier lieu déposer à la surface d'un métal une mince couche d'un isotope radioactif. Les deux procédés les plus utilisés pour effectuer le dépôt sont la volatilisation sous vide et l'électrolyse en solution aqueuse. Dans notre travail, c'est ce dernier procédé que nous avons employé, car les métaux choisis sont peu oxydables et les conditions de dépôt électrolytique ou spontané du polonium sont bien connues<1><2><3>.

Le dépôt de polonium étant fait, on réalise la soudure du deuxième échantillon en comprimant le couple et en le chauffant pendant quelques heures à une température nettement inférieure à celle du traitement de diffusion qu'il doit subir ultérieurement. Lors du chauffage les échantillons sous pression sont placés dans une enceinte sous vide (10^{-5} mm de mercure).

Remarquons que dans notre étude, il est nécessaire de souder un deuxième échantillon, car le point de fusion du polonium (pF 260°C) est trop bas pour permettre de faire des expériences à température élevée en milieu semi-infini.

Après la soudure des deux échantillons, on peut effectuer le traitement thermique de diffusion à température constante.

Cette méthode appliquée à l'étude de la diffusion du polonium n'a pas permis l'obtention de résultats reproductibles.

En effet, si après le traitement thermique, on sectionne le couple suivant une direction parallèle à son axe, on peut mettre en évidence la zone de diffusion par autoradiographie. Or, si l'on compare la zone de diffusion, visualisée par ce procédé, dans plusieurs couples du même métal traités dans des conditions expérimentales apparemment identiques, on constate que d'une expérience à l'autre la largeur de cette zone n'est pas reproductible et qu'elle est d'une largeur faible par rapport à celle à laquelle on pourrait s'attendre théoriquement.

Après avoir vérifié et contrôlé tous les stades de la préparation d'un couple, nous avons conclu que c'était l'oxydation du polonium qui perturbait le phénomène.

La vitesse d'oxydation du polonium à température ordinaire n'est pas parfaitement connue. Le polonium est auto-oxydé sous l'effet de son rayonnement α . Le métal réagit en outre avec les composés d'azote formés sous l'action des rayons α < 4 > . On sait que ces réactions sont lentes pour les quantités de l'ordre du milligramme < 5 > (1mg correspond à environ 5 Ci), mais pour les quantités environ 500 fois plus petites que nous avons utilisées, il semble qu'elles soient assez rapides pour perturber des expériences du type de celle que nous venons de décrire.

Ne disposant pas d'une installation de volatilisation sous vide, qui pose par ailleurs d'autres problèmes, nous avons du imaginer une technique expérimentale qui conserve le principe du dépôt spontané ou électrolytique du polonium.

L'impossibilité de placer une boîte à gants contenant des solutions , sous atmosphère inerte nous a amené à protéger le polonium de l'oxydation par un dépôt électrolytique de faible épaisseur (quelques microns) du même métal que le métal de base, avant la mise à l'air du dépôt de polonium. Mais la surépaisseur ainsi obtenue ne favorise pas la soudure du deuxième échantillon et perturbe la zone de diffusion.

Dans ces conditions, la seule possibilité pour mener à bien les expériences consiste à remplacer le deuxième échantillon par un dépôt électrolytique d'une épaisseur suffisante pour respecter les conditions de milieu infini. Ce procédé permet de préparer le couple de diffusion sans que le polonium soit mis en présence d'air.

La nécessité d'obtenir un dépôt électrolytique épais du même métal que celui de base, limite l'utilisation de cette méthode à quelques métaux, parmi lesquels se trouvent le cuivre, l'argent et l'or.

Si cette technique rend possible le travail expérimental, nous verrons qu'elle complique de manière sensible la résolution de l'équation de Fick.

II-TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1-Préparation des échantillons

Un échantillon doit pouvoir être considéré comme infiniment long par rapport à l'épaisseur de la couche mince de radioélément et à la "distance de diffusion". Cette dernière est généralement faible et dans nos expériences inférieure à 200 microns.

Chaque expérience nécessite un cylindre de métal dans lequel doit diffuser le polonium. Les dimensions du cylindre sont:

diamètre 12 à 18 mm

longueur 3 à 6 mm

Pureté des métaux utilisés:

argent 99,9999 %

or 99,99 %

cuivre 99,9999 %

Le cylindre est scié dans un barreau monocristallin à l'aide d'une machine conçue spécialement pour ce genre de travail (scie multifils de la S.E.A.). Son principe est l'usure par abrasion à l'aide d'un fil de tungstène de 1/10mm de diamètre, animé d'un mouvement périodique; il est chargé de particules de carbure de silicium par passage dans un réservoir contenant l'abrasif en suspension. Le sciage se fait sans élévation de température.

Les défauts, apportés par l'abrasion, sur les deux faces de l'échantillon, sont éliminés progressivement par un prépolissage sur un tour (tour électrique de polissage BUELHER). On utilise des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (100 à 600, normes anglaises), en prenant soin, lorsque l'on passe d'une grosseur de grain à une autre, de croiser les traits. On rend ainsi progressivement les surfaces planes. Les papiers abrasifs utilisés permettent de travailler

avec un lubrifiant, tel que l'eau, ce qui évite les échauffements locaux et facilite l'évacuation des produits d'abrasion.

Une seule face du cylindre subit un polissage final avec de l'alumine en suspension dans l'eau déposée sur un disque en feutre ou en tissu. Les granulométries utilisées décroissent de 7 à 0,05 microns.

Après ces différentes opérations, on ne voit plus, au microscope optique, de rayures sur la face qui a subi le polissage final.

L'utilisation des rayons X permet de vérifier que le cylindre est monocristallin et que la face polie n'est pas écaillée. Le contrôle est effectué, soit point par point, soit par translation de l'échantillon devant la source de rayons X.

Le polissage final doit être fait, ou partiellement refait, juste avant l'emploi des échantillons de cuivre ou d'argent, à cause de l'altération de la surface après quelques temps à l'air.

L'échantillon ainsi préparé est pesé sur une balance de précision (balance METTLER à 0,05 mg près) et mis dans la cellule de dépôt où une partie de la surface polie doit recevoir les différents dépôts.

II-2- Cellule de dépôt-

Nous avons réalisé le dispositif suivant, valable quel que soit le mode de dépôt du polonium: spontané ou électrolytique. Il doit permettre aussi le dépôt ultérieur du métal de protection. Son objet est de localiser le dépôt de polonium sans contaminer l'échantillon.

La cellule est en plexiglas poli et présente trois parties (figure I)

a) Partie inférieure:

Elle comporte une cavité de 2 mm de profondeur, et de

diamètre très légèrement supérieur à celui de l'échantillon. Son axe est confondu avec celui de la cellule. Un trou de 1 à 2 mm de diamètre permet le passage d'un contact électrique. Cette pièce vient se visser sur la partie supérieure.

b) Partie supérieure:

Le fond de la cellule est épais de trois millimètres. Il est percé d'un trou dont le diamètre est celui du dépôt (4 à 8 mm). Le bord intérieur du trou est chanfreiné à 45° sur une hauteur de 2 mm, ce qui assure une bonne agitation au niveau de la zone de dépôt. La paroi verticale de 1 mm de haut permet d'obtenir un dépôt électrolytique épais de forme cylindrique. Un joint parfaitement centré complète cet ensemble dont le volume utile est de 35 à 40 cm³.

c) Couvercle:

Il comporte quatre passages.

Le passage du centre est utilisé pour introduire dans la cellule un tube en verre terminé par un capillaire qui permet de faire barboter de l'azote purifié au niveau de la surface de dépôt.

Les passages latéraux sont utilisés indifféremment pour:

- l'introduction ou le soutirage des solutions
- la mise en place d'une anode métallique
- la mise en place d'une électrode de référence

II-3- Purification de l'azote-

Le polonium peut être oxydé en solution par l'oxygène dissous. C'est pourquoi, toutes les solutions utilisées dans nos expériences subissent, avant et pendant leur emploi, un traitement par barbotage d'azote qui enlève l'oxygène présent.

L'azote doit lui-même être rigoureusement exempt d'oxygène, il est purifié par passage dans trois flacons laveurs avant son utilisation.

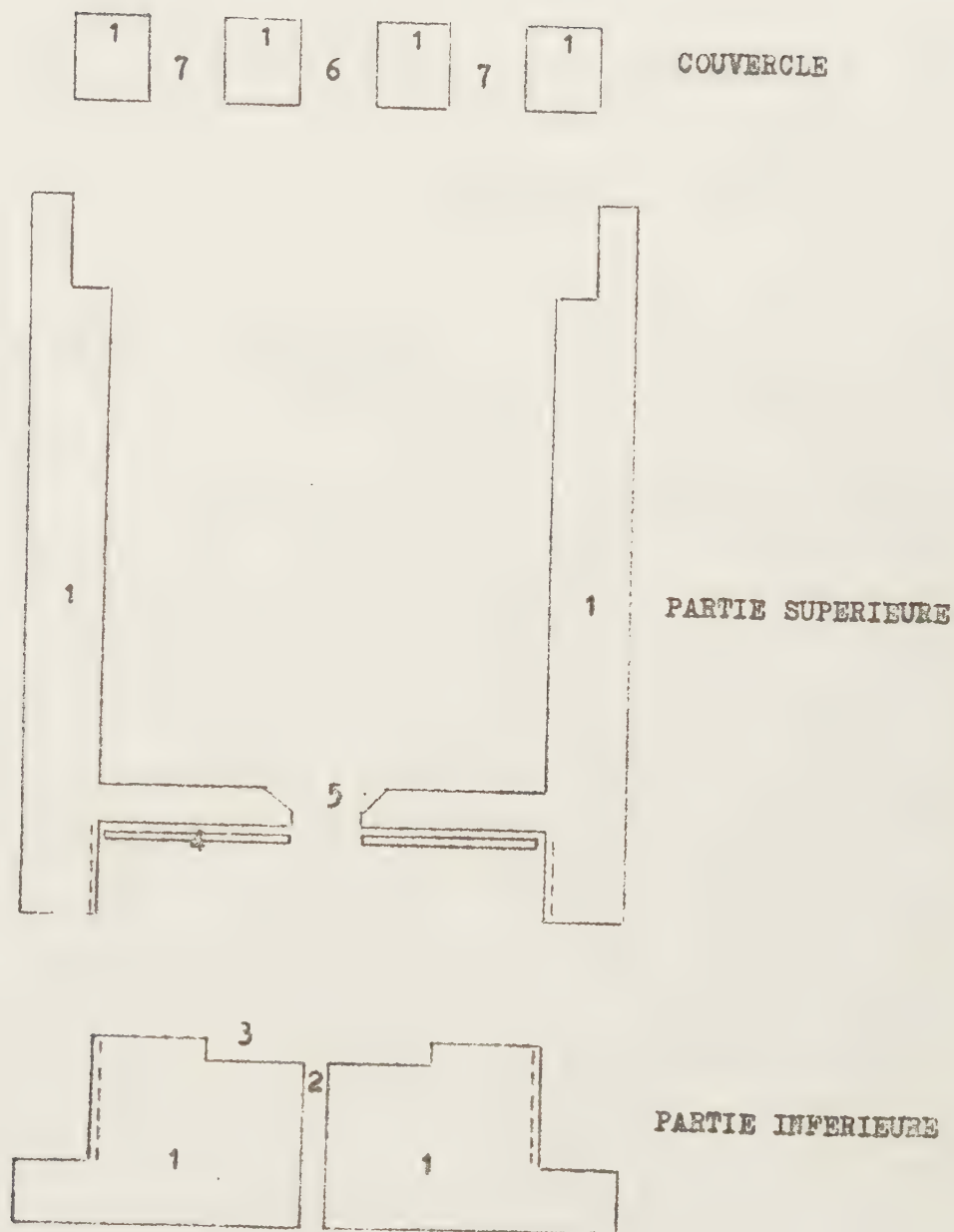


Figure I : CELLULE DE DEPOT

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1- plexiglas | 5- diaphragme avec chanfrein |
| 2- trou de 1 à 2mm de diamètre | 6- entrée du tube d'agitation |
| 3- cavité | 7- anode ou soutirage ou électrode de référence |
| 4- joint | |

Les deux premiers flacons sont chargés avec du zinc fortement amalgamé et une solution sulfurique de sulfate de vanadyle 0,1 M. Le troisième flacon contient de l'eau qui empêche l'entraînement du vanadium par le gaz purifié < 6 > . Celui-ci, analysé par polarographie, ne contient plus d'oxygène.

II-4- Dépôt du polonium-

Le dépôt peut se faire différemment selon le métal de base.

Par sa position dans la série des potentiels normaux, le polonium est déplacé de ses sels par un grand nombre de métaux électropositifs. On peut, en particulier, effectuer un dépôt spontané sur l'argent ou sur le cuivre, en milieu acide < 7 > . Quant au dépôt sur or, il ne se fait dans de bonnes conditions que par électrolyse.

Le polonium utilisé est obtenu de la manière suivante: on effectue un dépôt cathodique sur platine à partir d'une solution nitrique 1,5 N de polonium. La cathode est maintenue au potentiel constant de 0,0 volt par rapport à l'électrode de référence normale de calomel. L'électrode métallique est ensuite plongée dans une solution d'acide fluorhydrique normale, le polonium se dissout. On le dépose à nouveau sur une cathode de platine par électrolyse à 0,0 volt par rapport à une électrode normale de calomel < 8 > < 9 > . Le polonium ainsi préparé peut être considéré comme pur. Le dépôt est dissous dans le milieu acide qui sera utilisé ultérieurement.

a) Dépôt du polonium sur argent:

On utilise le bain suivant < 10 > : HCl N, HCN 0,5 N, saturé de chlorhydrate d'hydrazine ($N_2H_4 \cdot 2HCl$).

Le chlorhydrate d'hydrazine est un réducteur qui amène le polonium de la valence IV à la valence II < 11 > , il

permet aussi d'éviter l'inhibition du dépôt par les traces de platine qui peuvent être présentes dans la solution <12> .

<13> L'acide cyanhydrique dissout les faibles quantités de chlorure d'argent qui se forment, soit par attaque directe de l'argent par l'acide chlorhydrique, soit par le déplacement électrochimique <14> :



Le dépôt se fait à température ordinaire.

b) Dépôt du polonium sur cuivre-

Le procédé utilisé est le même que pour le dépôt sur argent. On utilise un bain de HCl N, saturé de chlorhydrate d'hydrazine. En solution chlorhydrique, le chlorure cuivreux susceptible de se former est soluble.

c) Dépôt de polonium sur or-

On opère en solution nitrique 1,5 N. La cathode est maintenue au potentiel constant de 0,0 volt par rapport à l'électrode de calomel normale. L'anode est en platine. Le dépôt s'effectue à température ordinaire.

d) Quantité de polonium déposé-

Le polonium a une grande activité spécifique (1 Ci = 0,22 mg). Il est nécessaire de limiter l'épaisseur du dépôt, pour pouvoir travailler sans contamination excessive et éviter la saturation des appareils de mesure de radioactivité. Pour respecter ces conditions, nous nous sommes astreint à ne pas dépasser une activité de 10 mCi/cm², l'épaisseur du dépôt étant pour cette valeur d'environ 15 Å.

La connaissance de l'activité de la solution initiale permet de calculer la quantité de polonium déposé. Il suffit de prélever une quantité aliquote de solution à un moment quelconque au cours du dépôt. Après évaporation, on mesure sa radioactivité α que l'on compare à celle de la quantité équivalente de solution initiale. Cette mesure n'est pas rigoureuse et le résultat est précis à seulement 10% près. Cependant, dans nos expériences, il n'est pas nécessaire de connaître la quantité exacte de radioélément déposé, mais seulement son ordre de grandeur.

II-5- Dépôt électrolytique de protection-

Lorsque le dépôt de polonium est terminé, on soutire, à l'aide d'une pipette, la solution, tout en évitant le contact de l'air sur le dépôt par une arrivée continue d'azote. Après plusieurs rinçages à l'eau distillée, destinés à éliminer les dernières traces d'acide (nitrique ou chlorhydrique) on introduit dans la cellule la solution du métal à déposer. Ce premier dépôt est destiné à protéger le polonium d'une oxydation ultérieure.

a) Dépôt d'argent- <15>

Le bain utilisé est le suivant:

$\text{AgK}(\text{CN})_2$	60 g/l
KCN	40 g/l
K_2CO_3	15 g/l
Température	20 à 25°C
Densité de courant	5 à 15 mA/cm ²
Anode	argent pur
Agitation	azote

La surface de l'anode doit être au moins deux fois plus importante que celle de la cathode. La densité de courant ne doit pas dépasser 12 mA/cm² à l'anode; au delà, sa polarisation entraîne la décomposition du cyanure et l'augmentation rapide de la concentration des ions carbonate provenant de cette décomposition. En règle générale, les bains ne contiennent pas d'agents qui introduiraient des impuretés dans les dépôts. Il n'y a pas de dégagement gazeux à la cathode et le dépôt est constitué d'argent pur.

Il se forme généralement un film noirâtre à l'anode. On l'isole de la solution par un filtre en fibre de verre, ce qui évite que les particules qui s'en détachent ne viennent souiller le dépôt cathodique.

b) Dépôt du cuivre <15> -

Le bain utilisé est le suivant:

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	225 g/l
Température	25°C
Densité de courant	75 à 125 mA/cm ²
Anode	cuivre pur
Agitation	azote

La surface de l'anode doit être au moins égale à celle de la cathode. Le fluoborate de cuivre est livré en solution concentrée. La dilution doit être faite avec une eau distillée pauvre en chlorures. Après dilution, on ajuste le pH (0,5 à 0,7) en ajoutant soit du carbonate de cuivre pour l'augmenter, soit de l'acide fluoroborique pour l'abaisser. La solution est traitée au charbon actif avant son emploi pour éliminer le maximum d'impuretés organiques qui pourraient empoisonner le dépôt.

Pour l'obtention d'un dépôt épais, il est préférable d'ensacher l'anode, pour éviter que la boue brun-rouge qui s'y forme n'entre dans la solution.

Par rapport au bain classique de sulfate de cuivre en milieu sulfurique, le bain au fluoborate présente deux avantages: - la quantité de boue formée à l'anode est peu importante - l'anode est remarquablement peu polarisée, ce qui rend possible l'utilisation de hautes densités de courant. Ce bain est employé sans agents d'addition. Le dépôt est constitué de cuivre pur et il n'y a pas de dégagement gazeux à la cathode.

c) Dépôt d'or <16> -

Le bain utilisé est le suivant:

AuK(CN) ₂	8 g/l
Acide citrique et citrate de sodium	80 g/l
Température	20°C
Densité de courant	6 mA/cm ²
Anode	acier inox.
Agitation	azote

Le citrate de sodium sert à ajuster le pH entre 3 et 6. La faible teneur en or du bain explique la densité de courant utilisée.

d) Dépôt épais-

Lorsque l'épaisseur du premier dépôt est de 20 à 30 microns, on soutire la solution d'électrolyse. La cellule est rincée et la surface métallique séchée à l'azote. L'échantillon est transféré dans une autre cellule dont le diamètre du diaphragme est plus grand de 4 à 6 mm. Le transfert doit être rapide pour éviter l'oxydation, particulièrement dans le

- 1- monocristal
- 2- dépôt de polonium
- 3- dépôt de protection
- 4- dépôt épais

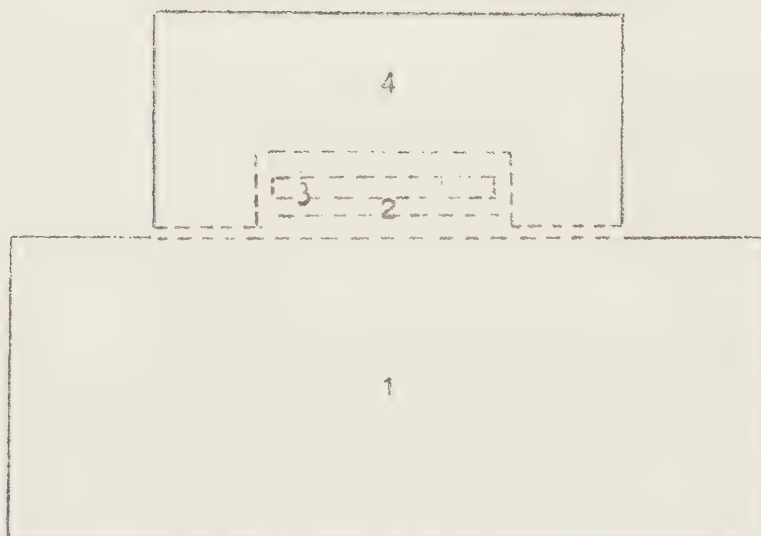


Figure I-II- ECHANTILLON APRES LES DIFFERENTS DEPOTS

cas du cuivre. On effectue un dépôt épais (1 à 1,5 mm) par dessus le premier en utilisant les mêmes bains que précédemment.

Une préparation attentive des bains est nécessaire pour l'obtention de dépôts métallique épais. De nombreux paramètres entrent en jeu: pureté des sels et des solutions, concentration, pureté des anodes, intensité de courant, etc...

Le volume de la cellule nécessite parfois le renouvellement du bain avant que la dégradation de la solution ne soit trop prononcée.

L'état de surface initial du métal de base est important, car le dépôt métallique risque de ne pas être adhérent.

Ces difficultés sont compensées par les avantages suivants:

- le monocristal ne subit aucune contrainte mécanique
- le dépôt électrolytique évite la volatilisation du polonium lors du traitement thermique.
- on peut effectuer directement le traitement de diffusion

Après le dépôt épais, l'échantillon est pesé et vérifié au point de vue de sa contamination radioactive. Sa préparation est alors terminée (figure II) et on peut effectuer le traitement de diffusion.

II-6- Traitement de diffusion-

L'échantillon à traiter est mis dans un tube de silice transparente, relié à un banc à vide (10^{-2} mm de mercure). L'oxydation des échantillons de cuivre ou d'argent au cours du chauffage est ainsi évitée. Le four, à résistance tubulaire, est muni d'une jaquette à circulation d'eau pour empêcher un échauffement excessif à l'intérieur de la boîte à gants. Il est monté sur rails et son axe est confondu avec celui du tube en silice. Comme on l'a vu, les échantillons ont des dimensions réduites et on peut considérer qu'il n'y a pas de

gradient de température d'un bord à l'autre du dépôt de polonium. Ce, à condition de placer les échantillons au niveau de la zone la plus chaude. Le gradient de température le long du tube chauffant peut être établi facilement.

Un thermocouple étalonné placé à l'intérieur du tube en silice est relié par l'intermédiaire de fils de compensation à un enregistreur et à un potentiomètre. L'enregistreur indique les variations de température. Le potentiomètre mesure cette température avec une erreur inférieure à $0,5^{\circ}\text{C}$. La soudure chaude du thermocouple est au contact de l'échantillon et au niveau de son axe. La soudure froide est reportée aux bornes du potentiomètre grâce au câble de compensation.

Le four est préchauffé à la température de traitement avant l'introduction du tube en silice. La régulation automatique de la température réduit les fluctuations à plus ou moins 2°C pour 1000°C . Les temps de chauffage varient de 6 à 48h suivant la température de traitement et la nature du métal à l'étude. A la fin du chauffage, les échantillons d'argent ou d'or sont trempés à l'eau. Ceux de cuivre sont refroidis par un jet d'air comprimé sur le tube en silice. La baisse de température dans ce cas est suivie par le thermocouple.

L'échantillon étant refroidi, on vérifie qu'il n'est pas contaminé superficiellement. Dans le cas contraire, la quantité de polonium à l'intérieur de l'échantillon n'est pas restée constante et il est à écarter pour respecter les conditions de milieu infini. Une pesée donne la perte de poids par volatilisation. La perte de poids provient principalement du dépôt électrolytique et est de l'ordre de quelques milligrammes sur quelques grammes.

L'échantillon est ensuite fixé sur un porte-échantillon. L'ensemble est pesé puis monté sur la rotule de la machine à surfacer.

II-7-Machine à surfacer <17> -

Cette machine sert à enlever des épaisseurs déterminées de matière à l'échantillon. Elle possède une platine mobile rectifiée sur laquelle est tendue une bande de papier abrasif. La grosseur du grain est déterminée par la zone de diffusion dans laquelle se fait l'abrasion. Un système de contre-poids assure la pression de l'échantillon sur le papier.

Pour diminuer l'erreur sur l'angle d'attaque, l'abrasion commence par le dépôt électrolytique. Celui-ci a un diamètre inférieur de 4 à 6 mm à celui du monocristal. La surface restée libre sur l'interface est utilisée pour assurer le parallélisme avec la platine de la machine. On emploie un petit cylindre creux en fer doux dont les faces ont été rectifiées avec une tolérance de 2 à 3 microns. Avant de commencer les abrasions, on appuie le cylindre sur la plage circulaire de l'interface et sur la platine. La rotule est bloquée dans la position assurant le peilleur parallélisme.

Après chaque abrasion, la partie découverte est abrassée, avec du papier à grains très fins, perpendiculairement à la direction précédente. Ceci afin de supprimer le plus possible le nombre de rayures profondes. La surface dégagée est nettoyée, de manière à enlever les particules actives.

La mesure de la radioactivité après chaque abrasion va permettre d'établir la courbe donnant la concentration du polonium en fonction de la pénétration.

II-8-Mesure de la radioactivité-

Le polonium émet des particules α que l'on peut détecter avec un scintillateur relié à un système de comptage.

La mesure de la radioactivité des solutions des poussières métalliques est aléatoire, car une partie de l'activité reste sur le papier. Nous avons choisi de mesurer la radioactivité émise par la surface découverte de l'échantillon. Dans ce cas, il faut tenir compte du parcours d'un rayon α dans un absorbant.

Le parcours d'une particule α dans un absorbant s'obtient par intégration de la perte d'énergie entre E et 0:

$$R = \int_0^E \frac{dE}{-\left(\frac{dE}{dx}\right)} \quad (1)$$

dans cette formule, le dénominateur est donné par la relation de BETHE.

A partir de la relation (1), WILLIAMSON <18> a calculé, avec l'aide d'une calculatrice, les parcours de particules α dans un grand domaine d'énergie et dans de nombreux absorbants.

Pour les particules α de 5,3Mev. du polonium, il obtient:

- parcours dans l'argent 12,5 microns
- parcours dans le cuivre 11 microns
- parcours dans l'or 9,5 microns

Si on place un échantillon au contact du scintillateur, celui-ci va détecter les particules α émises dans une couche épaisse correspondant sensiblement au parcours des particules α du polonium dans le métal de cet échantillon. Il faudra donc enlever à l'abrasion suivante une épaisseur de métal au moins égale à celle de la couche dans laquelle s'est fait le comptage. Dans une couche éloignée de l'interface, la concentration du polonium est faible et cette méthode ne présente pas d'inconvénients. Mais cette concentration augmente rapidement lorsque l'on approche de l'interface. Compte tenu de la quantité initiale de polonium déposée, le détecteur est rapidement saturé. C'est pourquoi, on est obligé d'utiliser un diaphragme et un écran.

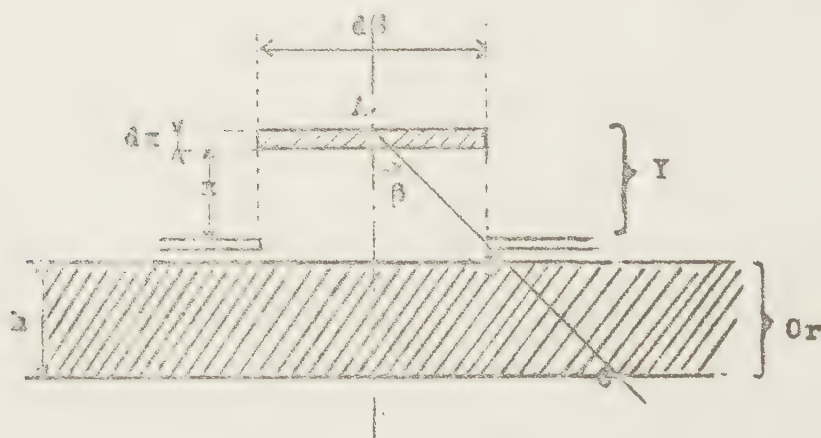
Le diaphragme permet de réduire le taux de comptage et d'éliminer les effets parasites: diffusion latérale et oxidation possible du bord du dépôt de polonium.

L'écran est une feuille d'or qui supprime la contribution des couches profondes. Son épaisseur doit être

judicieusement choisie en fonction du parcours des particules α du polonium dans le métal étudié, car elle permet de réaliser un compromis entre:

- l'épaisseur des passes.
- l'épaisseur de la couche dans laquelle se fait le comptage.
- le taux de comptage qui ne doit être ni trop faible ni trop élevé dans un domaine de diffusion le plus grand possible.

Le dispositif schématisé de mesure est le suivant:



Y est un métal donné

R_Y est le parcours des α du polonium dans Y

R_{Au} est le parcours des α du polonium dans l'or

h est l'épaisseur de la feuille d'or

x est la profondeur de la couche dx situé dans Y

dS est la surface de l'échantillon limitée par le diaphragme

On peut écrire:

Fraction de parcours dans Y

$$\frac{x}{R_Y \cos \beta} = \frac{AB}{R_Y}$$

Fraction de parcours dans l'or

$$\frac{h}{R_{Au} \cos \beta} = \frac{BC}{R_{Au}}$$

Le rayon le plus incliné partant de A et atteignant C est tel que

$$\frac{x}{R_Y \cos \beta} + \frac{h}{R_{Au} \cos \beta} = \frac{1}{\cos \beta} \left(\frac{x}{R_Y} + \frac{h}{R_{Au}} \right) = 1$$

Les particules qui atteignent la cote h définissent un angle solide

$$\Omega = 2\pi (1 - \cos \beta)$$

d'où le nombre de particules émises qui arrivent à la cote h:

$$\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1 - \cos \beta}{2}$$

Si "a" est l'activité en nombre d'atomes par cm^3 , la tranche $dx.dS$ émet dans l'angle solide

$$a \cdot dx \cdot dS \cdot \frac{1 - \cos \beta}{2} \quad \text{particules}$$

$$\text{avec } \cos \beta = \frac{x}{R_Y} + \frac{h}{R_{Au}}$$

l'activité totale envoyée par la couche épaisse de surface dS à la hauteur h est

$$A = \int_0^{x_0} a \cdot dS \cdot \frac{1 - \cos \beta}{2} \cdot dx$$

$$\text{avec } x_0 = R_Y \left(1 - \frac{h}{R_{Au}} \right)$$

ce qui donne
$$A = A_0 \left(1 - \frac{h}{R_{Au}} \right)^2$$

où $A_0 = \frac{a \cdot dS \cdot R_Y}{4}$ est l'activité totale avec diaphragme et sans écran.

En fait, la présence d'une couche d'air entre l'échantillon et le scintillateur, ainsi que l'énergie minimum nécessaire pour créer un photon dans le scintillateur ne permettent de compter, même pour $h = 0$, qu'une fraction de l'activité A_0 . Expérimentalement, on obtient une valeur h' supérieure à h qui tient compte de ces pertes. La détermination de h' se fait de la manière suivante: on mesure A_0 , puis on interpose, entre l'échantillon et le scintillateur, des feuilles d'or de différentes épaisseurs. Les rapports $\frac{A}{A_0}$ permettent de calculer h' pour une épaisseur d'or connue.

La valeur de h' permet d'obtenir un ordre de grandeur de x qui est l'épaisseur de la couche de métal dans laquelle s'effectue le comptage.

$$\frac{h'}{R_{Au}} + \frac{x}{R_Y} = 1 \quad \text{d'où} \quad x = R_Y \left(1 - \frac{h'}{R_{Au}} \right)$$

Pour les mesures dans l'argent, nous avons utilisé une feuille d'or de 5 microns. La mesure de h' donne 6,5 microns d'où $x = 4$ microns.

Pour les mesures dans le cuivre, nous avons utilisé une feuille d'or de 5 microns. La mesure de h' donne 6,5 microns d'où $x = 3,5$ microns.

Pour les mesures dans l'or, nous avons utilisé une feuille d'or de 4 microns. La mesure de h' donne 6 microns d'où $x = 3,5$ microns.

Dans les trois cas, c'est dans une couche épaisse de l'ordre de 4 microns qu'on a été faites les mesures de radio-activité.

Nous avons représenté sur la figure III le système de mesure. La plaque de centrage 8 permet de placer l'échantillon dans la même position lors des mesures successives.

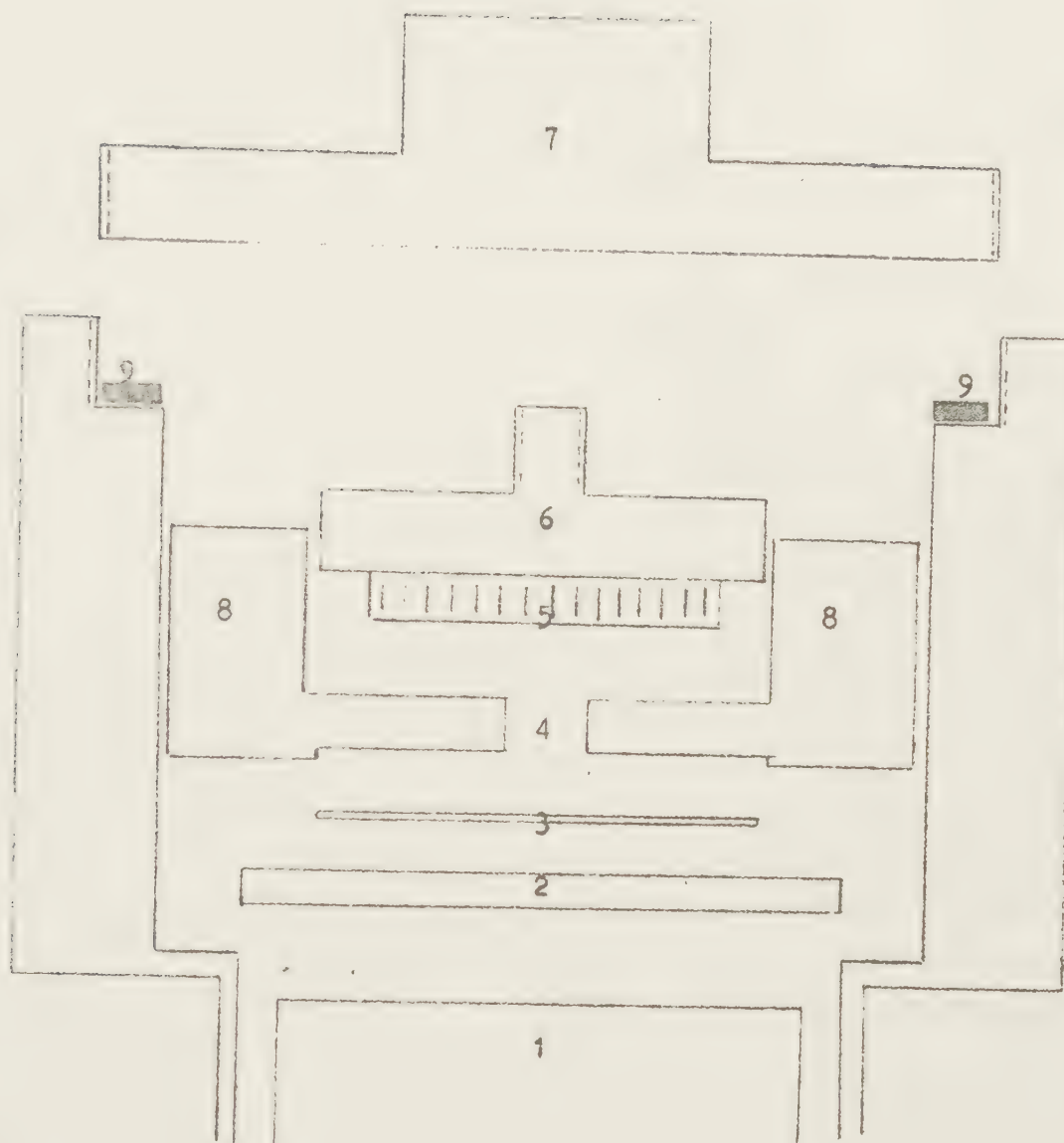


Figure I-III- SYSTEME DE DETECTION

- | | | |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1- photomultiplicateur | 4- diaphragme | 7- couvercle |
| 2- scintillateur | 5- échantillon | 8- plaque de centrage |
| 3- feuille d'or (écran) | 6- porte échantillon | 9- joint |

III-RESOLUTION DE L'EQUATION DE FICK-

Si l'on reprend les hypothèses d'une diffusion supposée s'effectuer dans une seule direction (xx') et dans des conditions de dilution infinie, la loi de Fick du côté du monocristal s'écrit:

$$\frac{\delta c_D}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c_D}{\delta x^2} \quad (1)$$

Du côté du dépôt électrolytique, on peut admettre, en première approximation, que le transfert de polonium s'effectue par diffusion moléculaire. Cependant, le dépôt n'étant pas homogène, le coefficient de diffusion moléculaire apparent D' est fonction de x , cette fonction de x pouvant être différente d'un dépôt à l'autre.

Il faut remarquer que le transfert du polonium dans le dépôt électrolytique n'est pas simple et qu'il ne se fait sans doute pas uniquement par diffusion moléculaire. Mais il s'agit d'établir un modèle mathématique du phénomène physique. L'expérience pourra, par la suite, montrer que l'hypothèse d'une diffusion moléculaire apparente est compatible ou non avec les résultats expérimentaux.

Ceci admis, la loi de Fick s'écrit du côté du dépôt électrolytique:

$$\frac{\delta c_{D'}}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D' \frac{\delta c_{D'}}{\delta x} \right) \quad (2)$$

III-1-Conditions aux limites-

a) Conditions de temps

Au temps $t = 0$ tout le polonium se trouve dans le plan $x = 0$



Ceci implique que:

$$\begin{aligned} &\text{pour } x = 0 \quad C_D = C_{D'} = \infty \\ &\text{et pour } x \neq 0 \quad C_D = C_{D'} = 0 \end{aligned}$$

Pour $t \rightarrow \infty$ le monocrystal et le dépôt électrolytique sont supposés semi-infinis, donc le polonium s'y dilue indéfiniment au cours du temps. Quelque soit x , $C_D \rightarrow 0$ et $C_{D'} \rightarrow 0$, ainsi que:

$$\frac{\partial C_D}{\partial x}, \frac{\partial C_{D'}}{\partial x}$$

et toutes les autres dérivées.

b) Conditions d'espace-

Très loin de l'interface ($x \rightarrow \pm \infty$), le polonium est infiniment dilué car, à un instant donné il n'a pas encore eu le temps de diffuser jusqu'à $x \rightarrow \pm \infty$. On a:

$$\begin{aligned} C_D &\rightarrow 0 & C_{D'} &\rightarrow 0 \\ \frac{\partial C_D}{\partial x} &\rightarrow 0 & \frac{\partial C_{D'}}{\partial x} &\rightarrow 0 \\ \frac{\partial^2 C_D}{\partial x^2} &\rightarrow 0 & \frac{\partial^2 C_{D'}}{\partial x^2} &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

ainsi que toutes les dérivées d'ordre supérieur.



Cette condition exprime qu'à t donné, les profils de concentration C_D et $C_{D'}$, en fonction de x admettent chacun une asymptote horizontale.

$x = 0$: pour cette valeur de x les conditions sont beaucoup plus difficiles à trouver. Le plan $x = 0$ est en fait une interface séparant le monocristal et le dépôt électrolytique. Le métal constituant l'un et l'autre est le même, mais l'organisation est différente, ce qui peut, en toute généralité, amener des différences thermodynamiques. Ces différences thermodynamiques peuvent entraîner des conséquences sur les conditions pour $x = 0$.

En effet, en admettant l'hypothèse (très souvent admise par les auteurs) d'un équilibre thermodynamique sur l'interface, nous devons écrire:

$$\psi [C_D(0,t), C_{D'}(0,t)] = 0 \quad (3)$$

où ψ est une fonction de $C_D(x=0)$ et $C_{D'}(x=0)$ (valeur des concentrations en $x = 0$ à t donné, du côté du monocristal et du côté du dépôt électrolytique).

La relation (3) entre $C_D(x=0)$ et $C_{D'}(x=0)$ est la relation thermodynamique reliant entre elles les concentrations en polonium, supposées uniformes dans l'espace, lorsque l'équilibre thermodynamique entre le monocristal et le dépôt

électrolytique est réalisé.

Dans le cas particulier où les milieux sont identiques il y a symétrie par rapport à $x = 0$ et la relation (3) s'écrit

$$C_D(0,t) = C_{D'}(0,t)$$

La relation (3) peut également s'écrire:

$$C_{D'}(0,t) = \psi [C_D(0,t)] \quad (4)$$

Cette expression n'est autre que la loi de partage d'un soluté commun entre deux solvants non miscibles.

c) Conditions de fermeture du système-

Il s'agit d'exprimer que la quantité de polonium ne varie pas au cours du temps. C'est à dire que le système est fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur).

Si M est la quantité initiale de polonium déposé par unité de surface dans le plan $x = 0$ pour $t = 0$, nous avons:

$$M = \int_{x=-\infty}^{x=0} C_D(x,t).dx + \int_{x=0}^{x=+\infty} C_{D'}(x,t).dx \quad (5)$$

Que l'on peut écrire, sachant que M est indépendant de t et en utilisant les relations (1) et (2) (voir annexe 1 pour le détail):

$$D \left(\frac{\partial C_D}{\partial x} \right)_{x=0} = D' \left(\frac{\partial C_{D'}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6)$$

Cette égalité est la conséquence directe de la relation (5). La condition de fermeture (5) est donc équivalente à une condition aux limites d'espace supplémentaire dans le plan $x = 0$.

Compte tenu des hypothèses de départ, le problème mathématique est posé dans toute sa généralité.

Les conditions aux limites pour $x = 0$ et la condition de fermeture montrent que les concentrations C_D et $C_{D'}$ sont intimement liées et, qu'en général, ce qui se passe d'un côté n'est pas sans influence sur ce qui se passe de l'autre côté du plan $x = 0$.

III-2-Hypothèses simplificatrices-

Les hypothèses que nous allons introduire sont posées "a priori", mais elles doivent permettre la résolution du problème qui serait autrement insoluble. C'est l'expérience uniquement qui peut permettre de les adopter ou de les rejeter.

Si l'expérience donne des résultats coïncidant bien avec les prévisions mathématiques (dans la limite des erreurs expérimentales) les hypothèses de départ sont suffisantes. Ce qui ne veut pas dire qu'elles sont surement les meilleures et les seules valables, mais simplement qu'elles sont suffisantes pour donner une image mathématique convenable du phénomène réel.

a) Hypothèses-

On suppose que:

- le coefficient D' de diffusion moléculaire apparent dans le dépôt électrolytique est indépendant de x .
- le polonium étant infiniment dilué, nous avons:

$$C_{D'}(0,t) = m C_D(0,t) \quad (7)$$

b) Résolution du problème simplifié-

Les deux équations de base sont alors:

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_D}{\partial x^2} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_{D'}}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C_{D'}}{\partial x^2} \quad (9)$$

puisque D' est une constante, qui peut varier d'un dépôt électrolytique à un autre.

Les solutions classiques

$$C_D = A t^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt) \quad (10)$$

$$C_{D'} = A' t^{-1/2} \exp(-x^2/4D't) \quad (11)$$

seront solutions du problème, si elles satisfont à toutes les conditions aux limites.

On constate facilement que les conditions de temps sont vérifiées, de même que les conditions d'espace à condition de prendre $A' = mA$, ce qui est toujours possible.

La condition de fermeture donne à A la valeur:

$$A = \frac{M}{\sqrt{\pi} (\sqrt{D} + m\sqrt{D'})} \quad (12)$$

(voir annexe 2 pour ces calculs)

Finalement, les solutions proposées conviennent, à condition de donner à A et à A' les valeurs que nous venons de déterminer.

$$C_D = \frac{M}{\sqrt{\pi} (\sqrt{D} + m\sqrt{D'})} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \exp(-x^2/4Dt) \quad (13)$$

$$C_{D'} = \frac{m M}{\sqrt{\pi} (\sqrt{D} + m\sqrt{D'})} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \exp(-x^2/4D't) \quad (14)$$

Remarque: si le dépôt électrolytique était remplacé par un autre monocristal, nous aurions $D' = D$ et $m = 1$, donc:

$$C_{D'} = C_D = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (15)$$

qui est la solution classique obtenue lorsque le système est symétrique.

ANNEXE 1

Si l'on a :

$$M = \int_{x=-\infty}^{x=0} C_D(x,t) dx + \int_{x=0}^{x=+\infty} C_{D'}(x,t) dx \quad (5)$$

on peut écrire, puisque M est indépendant de t: $\frac{dM}{dt} = 0$

$$\text{d'où} \quad \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^0 C_D dx + \frac{d}{dt} \int_0^{+\infty} C_{D'} dx = 0$$

$$\text{et encore} \quad \int_{-\infty}^0 \frac{\partial C_D}{\partial t} dx + \int_0^{+\infty} \frac{\partial C_{D'}}{\partial t} dx = 0$$

A l'aide des équations (1) et (2), on obtient:

$$D \int_{-\infty}^0 \frac{\partial^2 C_D}{\partial x^2} dx + \int_0^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} \left(D' \frac{\partial C_{D'}}{\partial x} \right) dx = 0$$

$$\text{soit} \quad D \left| \frac{\partial C_D}{\partial x} \right|_{-\infty}^0 + D' \left| \frac{\partial C_{D'}}{\partial x} \right|_0^{+\infty} = 0$$

$$\text{comme} \quad \left(\frac{\partial C_D}{\partial x} \right)_{-\infty} = \left(\frac{\partial C_{D'}}{\partial x} \right)_{+\infty} = 0 \quad (\text{conditions b})$$

$$\text{on a:} \quad D \left(\frac{\partial C_D}{\partial x} \right)_{x=0} = D'_{x=0} \left(\frac{\partial C_{D'}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6)$$

ANNEXE II

Vérification des conditions aux limites des solutions (10) et (11).

a) Conditions de temps-

$$\text{Si } t \rightarrow 0 \quad \exp(-x^2/4Dt) \rightarrow \exp(-x^2/4D't) \rightarrow 0$$

$$\text{et } x \neq 0 \quad t^{-1/2} \rightarrow \infty$$

L'exponentielle l'emporte sur la puissance, donc:

$$C_D \rightarrow C_{D'} \rightarrow 0$$

$$\text{pour } x = 0 \quad \exp(-x^2/4Dt) = \exp(-x^2/4D't) = 1$$

$$\text{donc} \quad C_D \rightarrow C_{D'} \rightarrow \infty$$

$$\text{Si } t \rightarrow \infty \quad C_D \rightarrow C_{D'} \rightarrow 0$$

et en dérivant (10) et (11) par rapport à x , on peut montrer aussi que:

$$\frac{\partial C_D}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial C_{D'}}{\partial x} \rightarrow 0 \quad \text{etc....}$$

Les conditions de temps sont donc vérifiées.

b) Conditions d'espace-

$$\text{Si } x \rightarrow \pm \infty \quad \exp(-x^2/4Dt) \rightarrow \exp(-x^2/4D't) \rightarrow 0$$

$$\text{donc quelque soit } t : \quad C_D \rightarrow C_{D'} \rightarrow 0$$

En dérivant par rapport à x et en tenant compte du fait que l'exponentielle l'emporte sur la puissance, on montre aussi que:

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial C_{D'}}{\partial t} \rightarrow 0$$

ainsi que toutes les dérivées d'ordre supérieur.

Si $x = 0$, par hypothèse, nous avons:

$$C_{D'}(0,t) = m C_D(0,t)$$

or: $C_{D'}(0,t) = A' t^{-1/2}$

$$C_D(0,t) = A t^{-1/2}$$

donc: $A' = mA$

A et A' sont des constantes à priori indéterminées, cette égalité est toujours possible. Le fait que nous obtenions une relation entre A et A' montre une nouvelle fois que les phénomènes du côté du monocristal et du côté du dépôt électrolytique sont intimement liés.

Remarque: $D \left(\frac{\partial C_D}{\partial x} \right)_{x=0} = D'_{x=0} \left(\frac{\partial C_{D'}}{\partial x} \right)_{x=0}$ est bien

vérifiée car: $\left(\frac{\partial C_D}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$ et $\left(\frac{\partial C_{D'}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$

puisque: $\frac{\partial C_D}{\partial x} = - \frac{2Ax}{4Dt^{3/2}} \exp(-x^2/4Dt)$

et $\frac{\partial C_{D'}}{\partial x} = - \frac{2Ax}{4D't^{3/2}} \exp(-x^2/4D't)$

Les conditions d'espace sont vérifiées à condition de prendre $A' = m A$.

c) Conditions de fermeture-

$$\int_{-\infty}^0 C_D dx = A\sqrt{\pi D} \quad \text{et} \quad \int_0^{+\infty} C_{D'} dx = A'\sqrt{\pi D'}$$

car $\int_0^{+\infty} e^{-v^2} dv = \int_{-\infty}^0 e^{-v^2} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

d'où finalement:

$$\begin{aligned} M &= A\sqrt{\pi D} + m A\sqrt{\pi D^2} \\ &= A\sqrt{\pi}(\sqrt{D} + m\sqrt{D^2}) \end{aligned}$$

soit

$$A = \frac{M}{\sqrt{\pi}(\sqrt{D} + m\sqrt{D^2})}$$

ce qui conduit aux solutions (13) et (14).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) M. HAISSINSKY, Trans. Electrochem. Soc., 70-369 (1936)
- 2) J.W. SCHULTE, rapport du Mound Laboratory, MLM-573 (1946)
- 3) M. CURIE et A. DEBIERNE, C.R. Acad. Sci.(Paris) 150-386-
(1910)
- 4) K.W. BAGNALL, R.W.M. D'EYE et J.H. FREEMAN, J. Chem. Soc.
2320-3359-(1955)
- 5) K.W. BAGNALL et R.W.M. D'EYE, J. Chem. Soc., 4295 (1954)
- 6) L. et T. MEITES, Anal. Chem., 20-984 (1948)
- 7) M. HAISSINSKY, "Polonium", Nouveau traité de chimie miné-
rale, Masson éd.(Paris), XIII-2054 (1961)
- 8) H.V. MOYER, "Polonium", rapport Américain TID 5221-181
(1956)
- 9) R.F. WEBERMAN et col., brevet Américain USP-2951020 (1960)
- 10) K.W. BAGNALL et col., cité par M. HAISSINSKY<2> p. 2058
- 11) K.W. BAGNALL et col., J. Chem. Soc., 3959 (1955)
- 12) M. HAISSINSKY, J. Chim. Phys., 33-97 (1936)
- 13) K.W. BAGNALL et col., non publié, cité par K.W. BAGNALL,
"Chemistry of the rare radioelements", Butterworths Scien-
tific Publications (Londres) 14-(1957)
- 14) L.H. FREEMAN et M.G. BLUMAN, rapport Américain LA-1550
(1953)
- 15) METAL FINISHING GUIDEBOOK DIRECTORY, Metals and Plastics
Publications (Westwood U.S.A.), publication annuelle.
- 16) H.C. RINKER et col., brevet Américain U.S.P. 3104212(1963)
- 17) H. BENDAZZOLI et H. BEYELER, Note C.E.A. 531 (1965)
- 18) C.F. WILLIAMSON, Rapport C.E.A., R-3042 (1966)

CHAPITRE III

RESULTATS

III-I. Etablissement des courbes donnant la variation de la concentration en fonction de la pénétration.

Les épaisseurs ôtéés par chaque abrasion sont supérieures ou au minimum égales à 4μ , de manière à ne pas intervenir dans la contribution de la couche précédente. L'épaisseur des sections enlevées est en relation directe avec celle de la zone de diffusion.

Calcul de l'épaisseur enlevée:

On l'obtient à partir de la différence de poids ΔP par la relation

$$\Delta P = \frac{\pi d^2}{4} \delta_n \rho$$

où ΔP est le poids de la nième section

d est le diamètre de l'échantillon au niveau de la nième section

δ_n est l'épaisseur de la nième section

ρ est la densité du métal étudié

Au cours d'une expérience, l'origine des abscisses de la courbe pratique $I = f(x)$ est obtenue en prenant, dans le dépôt électrolytique, la position qui donne un taux de comptage des particules α supérieur ou nettement supérieur au mouvement propre de l'appareil de détection (figure 1-3)

La position de l'interface peut être retrouvée soit par mesure de la radioactivité, soit par pesée. La première possibilité est plus précise, car il n'y a pas à tenir compte de la différence de densité entre le dépôt électrolytique et le métal massif. En effet, la densité d'un dépôt électrolytique est en général plus faible que celle du métal correspondant. L'erreur est variable et dans les trois cas, inférieure à 2%. A cette erreur vient s'ajouter celle sur les pesées.

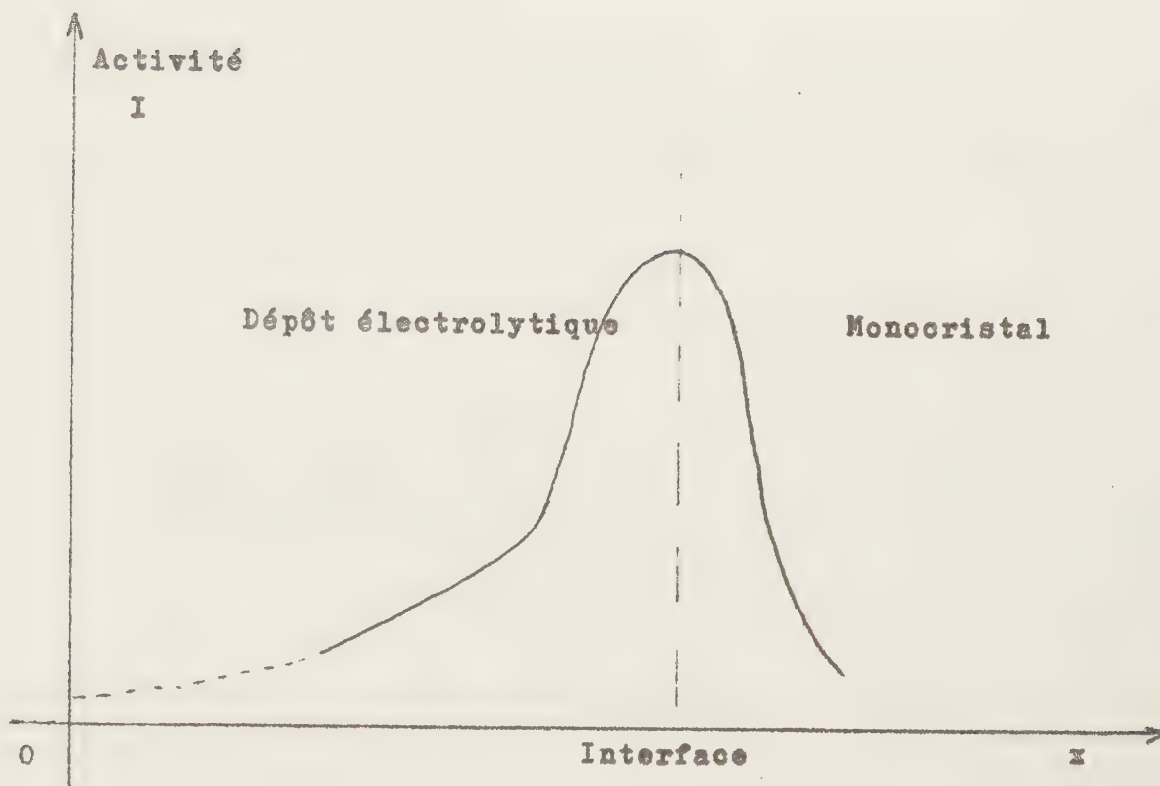


figure 1-3

Aspect schématique de la courbe pratique $I = f(x)$ généralement obtenue

La décroissance d'activité du polonium est d'environ 0,5% par jour. Il en a été tenu compte dans les expériences où la durée des comptages a dépassé plusieurs jours.

III-II- Calcul des coefficients de diffusion-

Comme nous l'avons vu, la solution de la deuxième équation de Fick est donnée par

$$I_D(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi}(\sqrt{D} + m\sqrt{D'})} \frac{1}{t} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

(où I est l'activité) du côté du monocristal

et par

$$I_{D'}(x,t) = \frac{nM}{\sqrt{\pi}(\sqrt{D} + m\sqrt{D'})} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D't}\right)$$

du côté du dépôt électrolytique

Connaissant la courbe activité-pénétration, il est aisé de calculer D et D' à partir de l'une des relations précédentes. En effet, on peut voir que si dans nos expériences seule la diffusion en volume intervient, les courbes $\text{Log}(I) = f(x^2)$ sont des droites de pente $1/4Dt$ ou $1/4D't$.

Les courbes expérimentales (figures 2.3, 3.3, 4.3) obtenues en portant $\text{Log}(I_D) = f(x^2)$ sont bien des droites, ce qui montre que, puisque seule la diffusion intracristalline peut intervenir dans un monocristal, les hypothèses faites sont compatibles avec les résultats expérimentaux.

Les courbes expérimentales obtenues en portant $\text{Log}(I_{D'}) = f(x^2)$ sont beaucoup moins précises que les précédentes, bien qu'elles présentent en général une partie linéaire sur une faible distance. Les points expérimentaux sont dispersés par rapport à la droite. A une faible distance de l'interface tous les points sont placés au-dessus de la droite, ce qui montre que la concentration en polonium dans cette zone est supérieure à celle qu'autorise une simple diffusion en volume.

Le dépôt électrolytique peut être considéré comme un polycristal présentant des défauts de structure. Nous appelons défauts de structure des imperfections dues à l'inclusion de particules étrangères lors de la croissance du dépôt. Si l'on se place à une température assez élevée pour que seule la diffusion en volume, caractérisée par le coefficient D , soit supposée intervenir, on constate que la valeur du coefficient de diffusion apparente D'

lui est toujours supérieure. La différence entre les deux grandeurs peut être expliquée par la contribution de plusieurs effets: - migration d'atomes de polonium par les défauts du dépôt électrolytique

-lors de la croissance du premier dépôt une petite quantité de polonium peut être "emprisonnée" dans le dépôt et augmenter la concentration en polonium dans ce milieu.

La concentration des atomes de polonium, ayant participé à la diffusion intracristalline, est importante dans une zone proche de l'interface. Dans cette zone les effets parasites ne peuvent masquer complètement le phénomène principal, mais, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface ils deviennent prépondérants et les résultats expérimentaux ne sont plus caractéristiques d'un mécanisme de diffusion en volume.

Si on se limite aux résultats relatifs aux concentrations proches de l'interface, on constate que la moyenne des mesures, faites à une même température dans un métal ionné, donne une valeur de D' supérieure à celle de D de 20 à 40%.

Dans les expériences à basse température ($< 650^{\circ}\text{C}$), il semble qu'une diffusion intergranulaire intervienne, ce qui augmente l'écart entre D et D' . Nous avons pu vérifier cette hypothèse dans le cas du cuivre, en remplaçant le monocristal par un polycristal. A 580°C , la courbe obtenue est caractéristique de la coexistence de la diffusion en volume et de la diffusion intergranulaire. On constate dans ce cas que les courbes $I = f(x)$ sont pratiquement symétriques par rapport à l'interface (compte tenu des effets parasites). Si on néglige la faible différence entre le coefficient de diffusion apparent, obtenu dans le polycristal et celui obtenu dans le dépôt, on remarque qu'ils

sont à cette température plusieurs fois supérieurs au coefficient de diffusion en volume.

Nous n'avons pas reproduit ce type d'expérience dans les études sur l'argent et l'or. Dans ces métaux les coefficients de diffusion en volume sont, à température égale, environ 10 fois plus grands que dans le cuivre. L'influence de la diffusion intergranulaire dans le dépôt électrolytique en est diminuée d'autant. Nous avons simplement commencé les expériences à température plus élevée (550°C dans l'argent, 680°C dans l'or).

Ces considérations expliquent pourquoi nous ne donnons pas de résultats concernant la diffusion dans les dépôts. On peut simplement dire qu'aux températures élevées la différence entre D et D' est peu importante (nettement supérieure toutefois aux écarts dus aux erreurs expérimentales) et que les résultats obtenus sont en accord avec la théorie mathématique. La valeur de D' n'a pas d'influence sur la pente de la droite obtenue en portant $\text{Log}(I_D) = f(x^2)$.

En ce qui concerne les résultats dans les monocristaux (tableaux 1, 2, 3) et pour avoir une meilleure précision sur D , les droites étaient tracées en utilisant la méthode des moindres carrés. La valeur affichée pour chaque température dans les différents tableaux est la moyenne de 3 à 5 expériences.

La correction des durées de traitement de diffusion est effectuée en utilisant la relation suivante:

$$D(T^\circ\text{C})\bar{\epsilon} = \int_0^{\bar{\epsilon} \text{ actuel}} D(T) dt$$

due à MAKIN, ROWE et LE CLAIRE <1> .

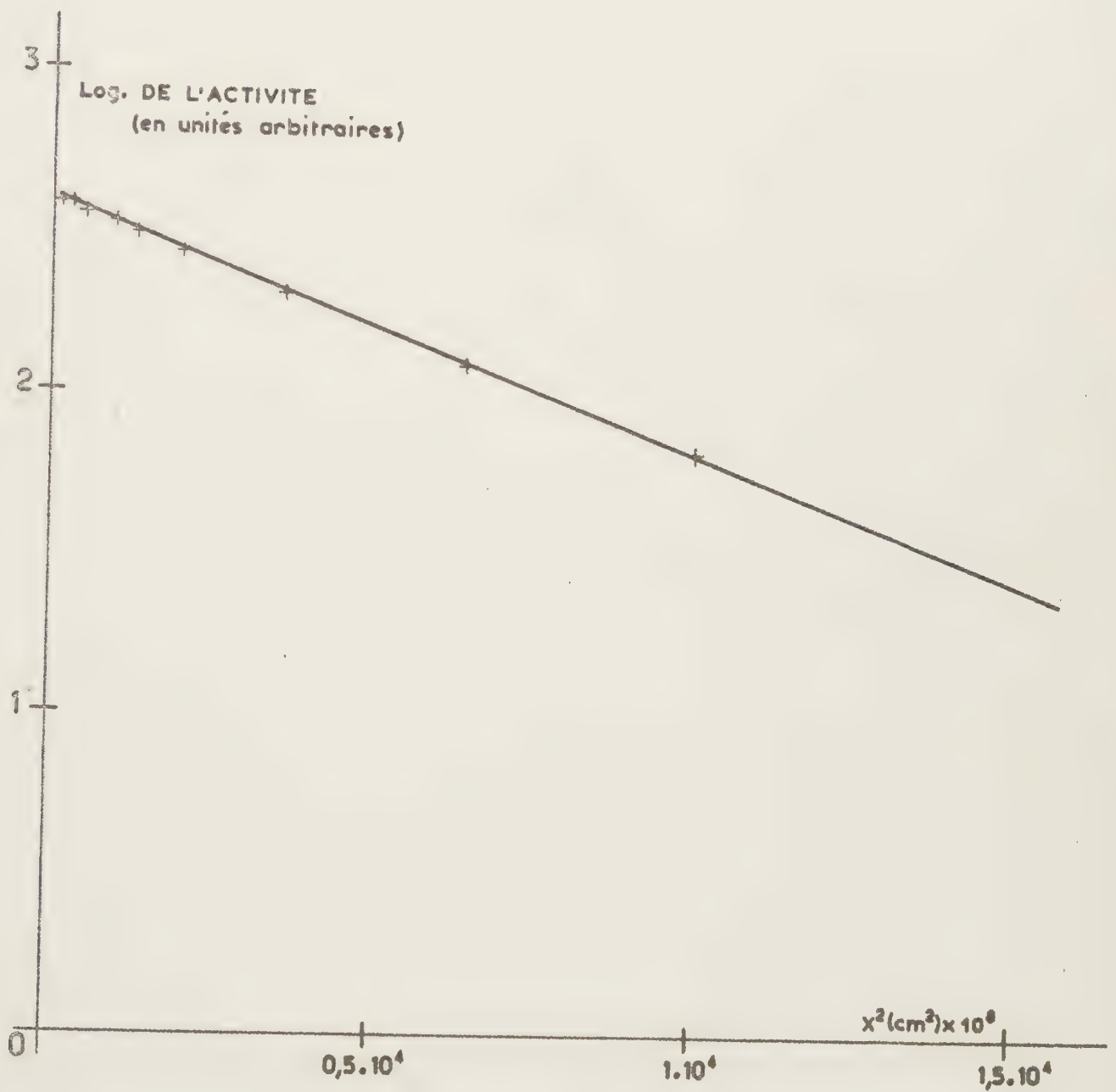


Fig. 2-3

Diffusion de polonium 210 dans le cuivre
Monocristal traité à 870°C pendant 8 heures.
Courbe activité-pénétration

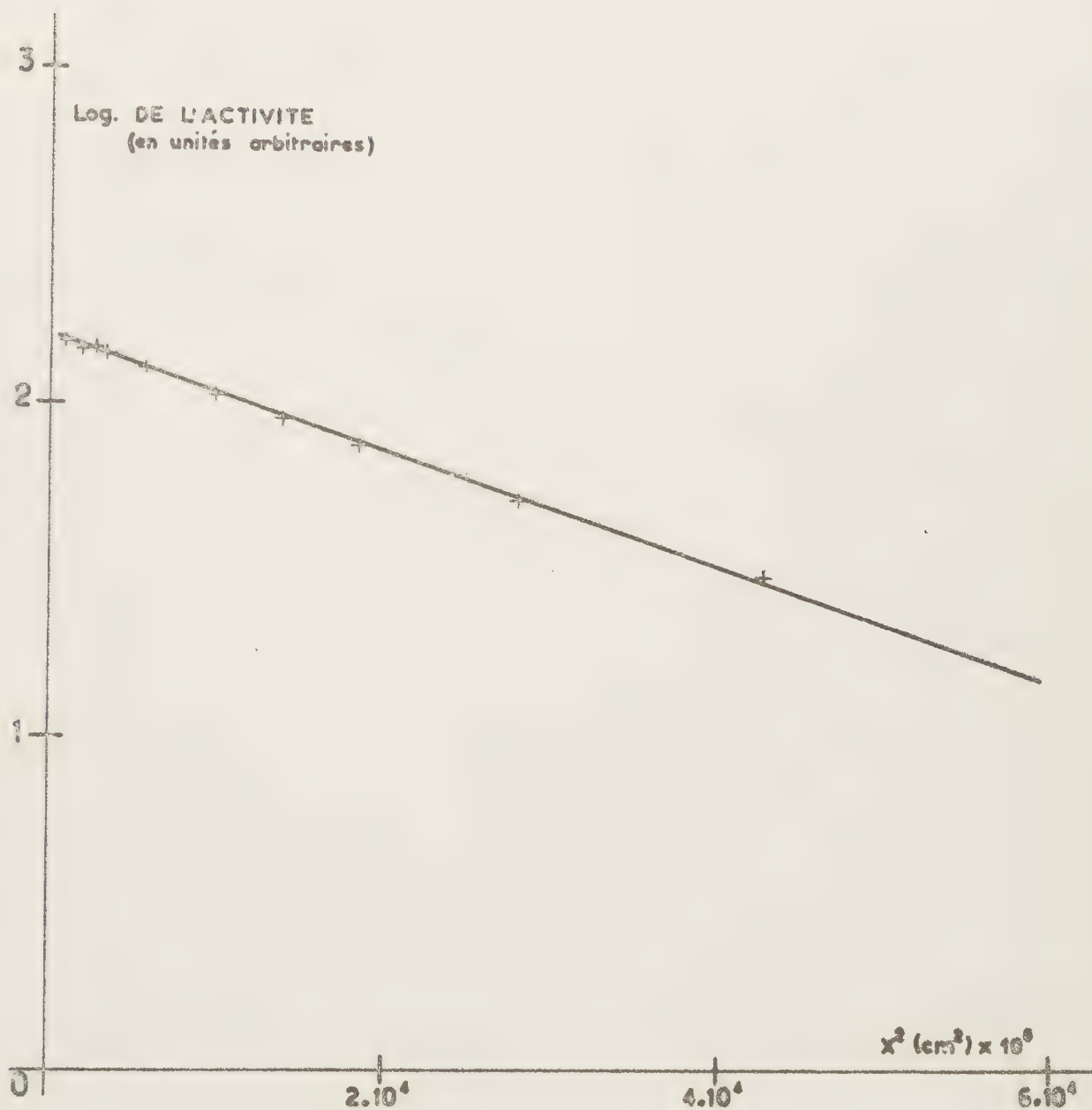


Fig. 3-3

Diffusion du polonium 210 dans l'argent
Monocristal traité à 845°C pendant 3 heures
Courbe activité - pénétration

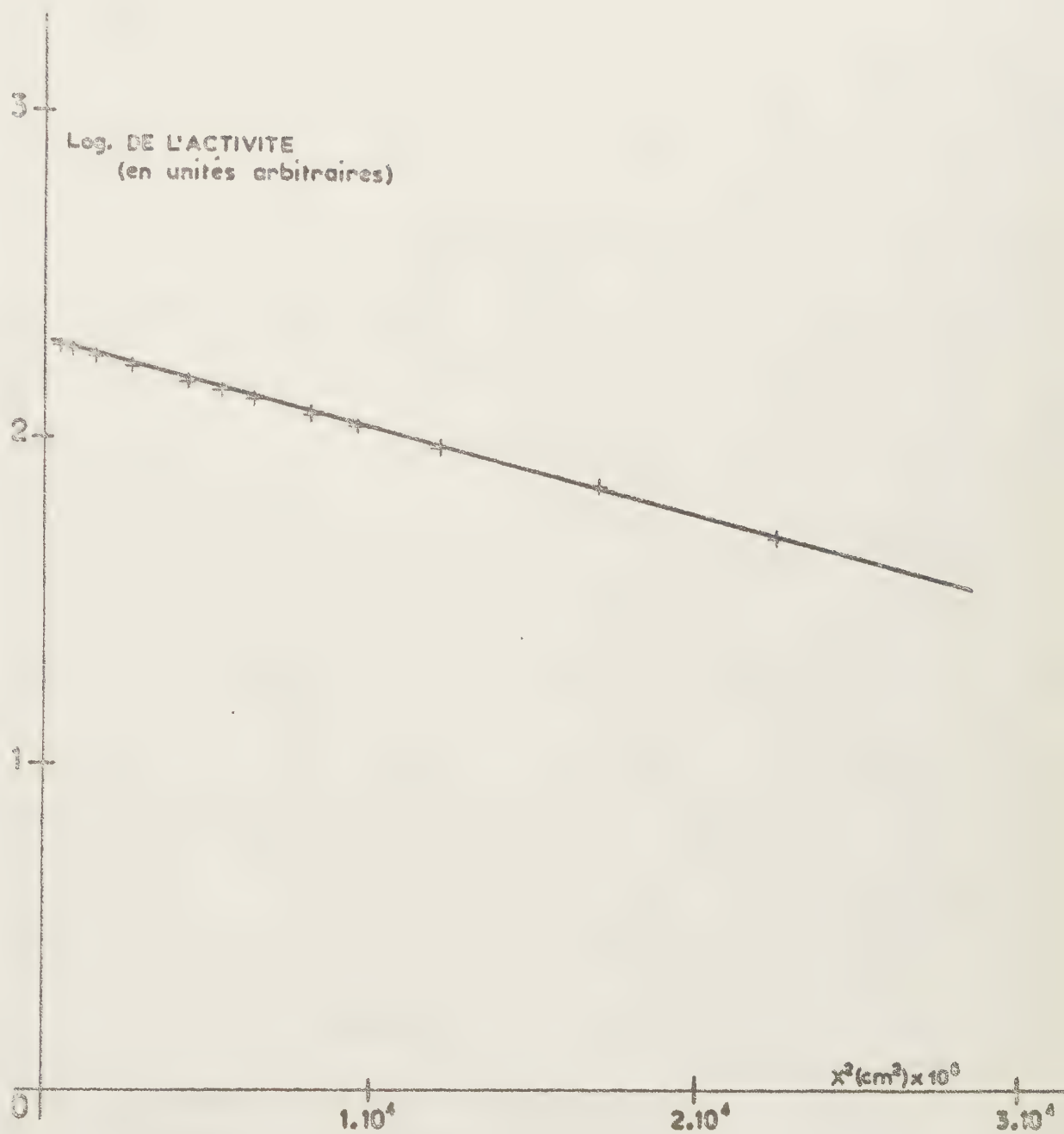


Fig. 4-3

Diffusion du polonium 210 dans l'or
Monocristal traité à 847°C pendant 3 heures
Courbe activité-pénétration

Température °C	Température °K	$\frac{1}{T^{\circ K}} \cdot 10^4$	D cm ² /sec.
583	956	10,45	$2 \pm 0,4 \cdot 10^{-11}$
735	1008	9,92	$8 \pm 1 \cdot 10^{-11}$
795	1068	9,363	$2,8 \pm 0,3 \cdot 10^{-10}$
870	1143	8,748	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-9}$
920	1193	8,382	$1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-9}$
980	1253	7,98	$4,5 \pm 0,4 \cdot 10^{-9}$

Tableau 1

Diffusion du polonium dans le cuivre
(domaine de température 580-980°C)

Température °C	Température °K	$\frac{1}{T^{\circ}K} \cdot 10^4$	D $\text{cm}^2/\text{sec.}$
652	925	10,81	$4 \pm 0,4 \cdot 10^{-10}$
700	973	10,227	$1 \pm 0,1 \cdot 10^{-9}$
745	1018	9,823	$2,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-9}$
800	1073	9,318	$6,4 \pm 0,6 \cdot 10^{-9}$
814	1087	9,199	$8,6 \pm 0,7 \cdot 10^{-9}$
845	1118	8,944	$1,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-8}$
878	1151	8,688	$2,2 \pm 0,15 \cdot 10^{-8}$

Tableau 2

Diffusion du polonium dans l'argent
(domaine de température 650-880°C)

Température °C	Température °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$ °K	D cm ² /sec.
677	950	10,256	$5,2 \pm 0,5 \cdot 10^{-10}$
725	997	10,03	$1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-9}$
777	1050	9,523	$3 \pm 0,25 \cdot 10^{-9}$
847	1120	8,928	$8,7 \pm 0,7 \cdot 10^{-9}$
904	1177	8,496	$1,9 \pm 0,15 \cdot 10^{-8}$
955	1228	8,143	$3,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-8}$
1008	1281	7,806	$6,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-8}$

Tableau 3
Diffusion du polonium dans l'or
 (domaine de température 680-1000°C)

III-VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION AVEC LA TEMPERATURE

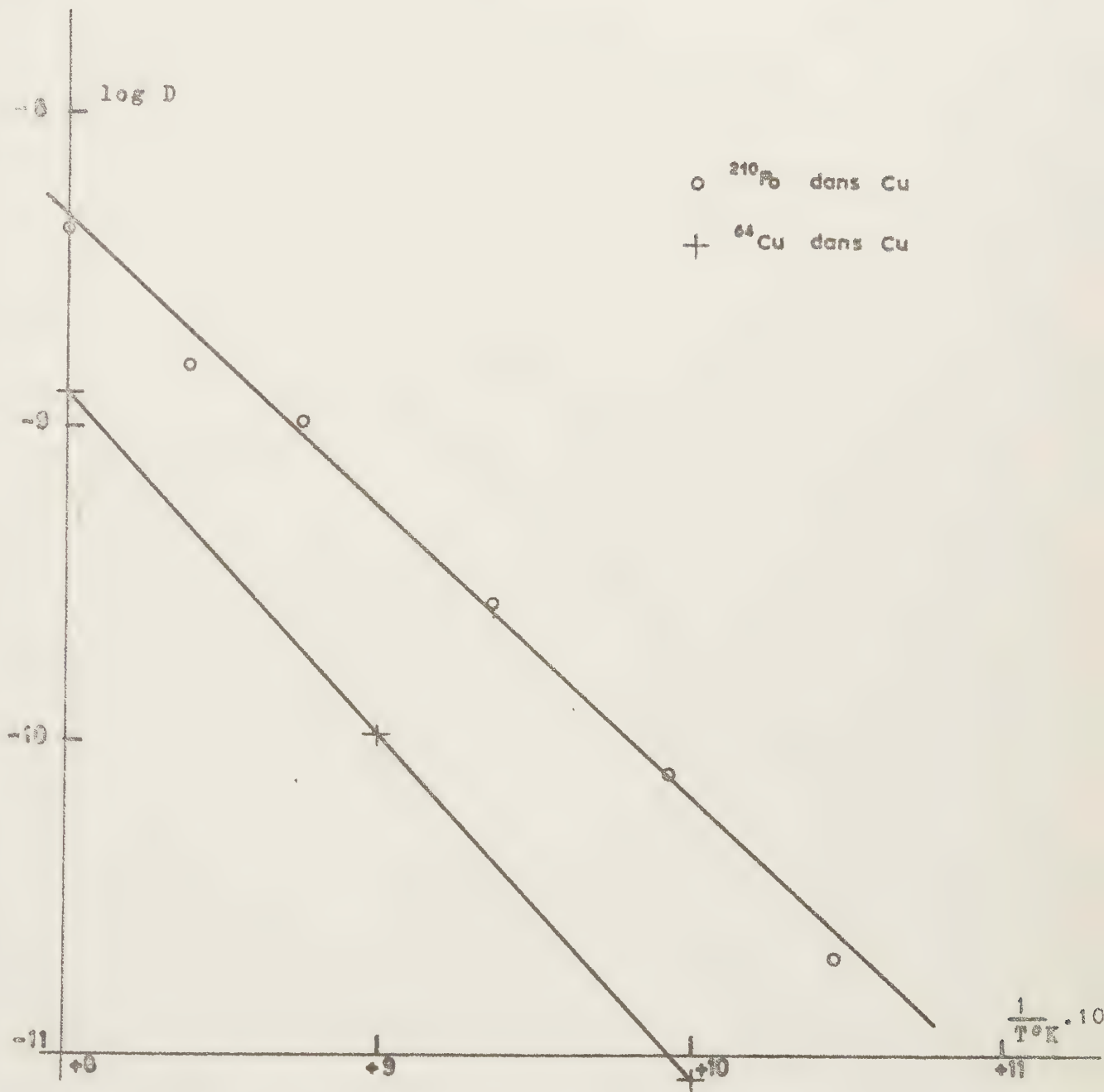
Les coefficients de diffusion suivant la loi d'Arrhénius, (figure 5, 6 et 7) les énergies d'activation et les facteurs de fréquence ont été calculés à partir de la relation:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Le tableau 4 groupe les résultats obtenus pour la diffusion du polonium dans le cuivre, l'argent et l'or, ainsi que les résultats relatifs à l'autodiffusion dans ces métaux.

Impuretés	Q Kcal./mole	D_0 cm ² /sec.	Réf.
²¹⁰ Po dans Cu	42,3 ± 2	0,12 ± 0,03	2
⁶⁴ Cu dans Cu	49,5	0,62	
²¹⁰ Po dans Ag	37,5 ± 1,5	0,3 ± 0,06	3
¹¹⁰ Ag dans Ag	44,27	0,44	
²¹⁰ Po dans Au	35,6 ± 1,5	0,06 ± 0,015	4
¹⁹⁸ Au dans Au	41,7	0,09	

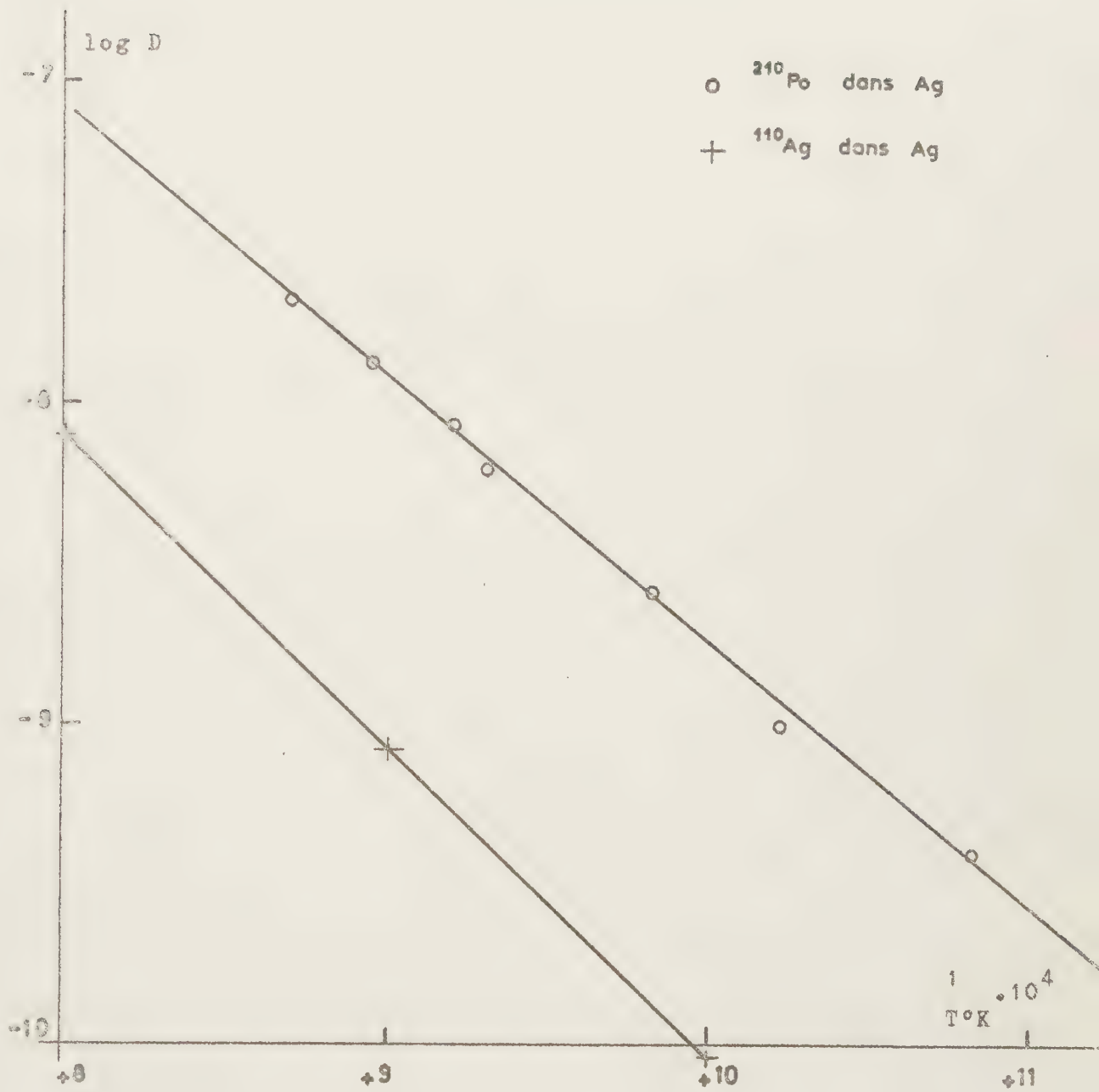
Tableau 4



Vérification de la loi d'Arrhénius

Variation du logarithme du coefficient de diffusion du Po210 dans le Cuivre en fonction de l'inverse de la température absolue

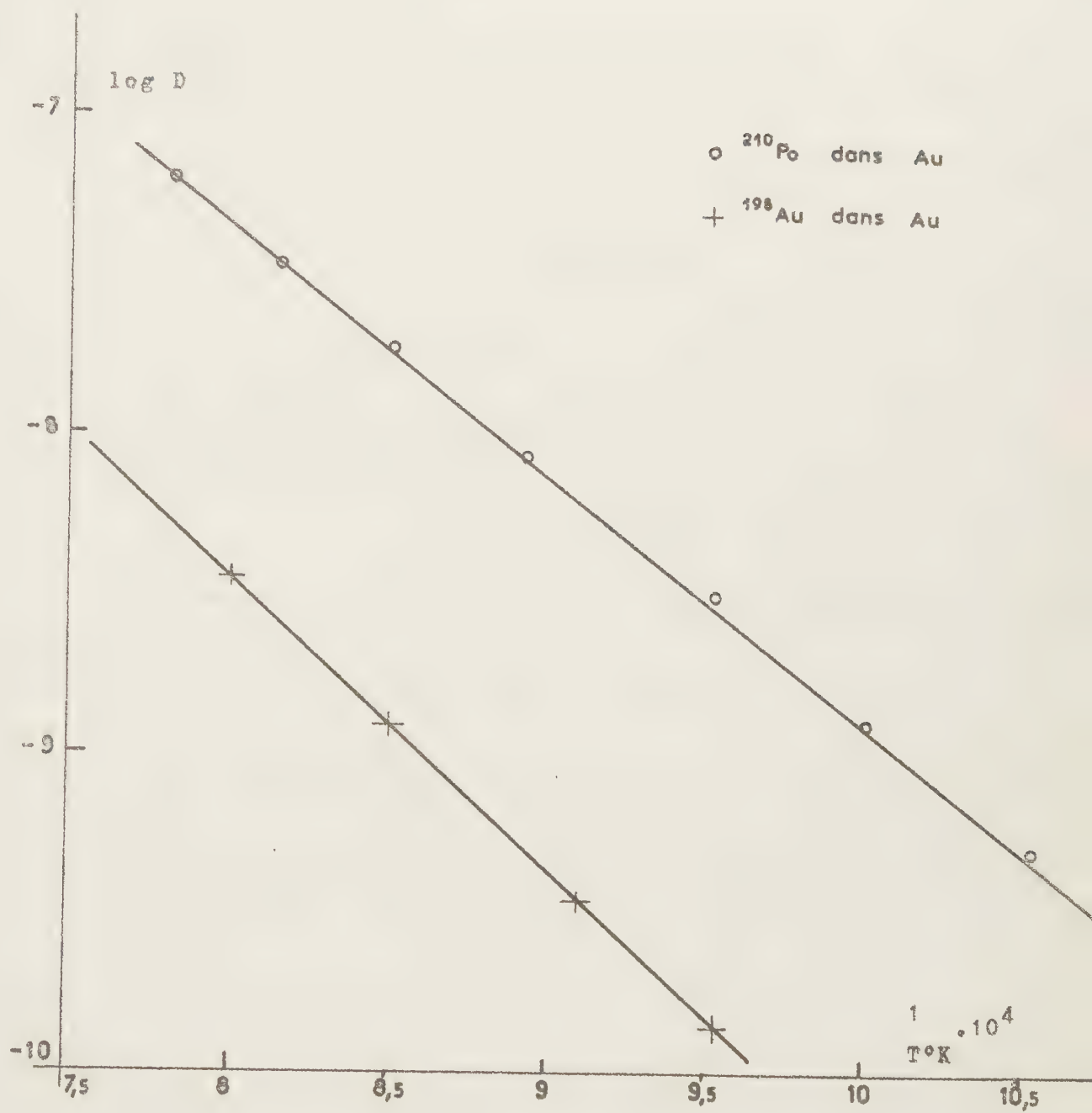
figure 5



Vérification de la loi d' Arrhénius

Variation du logarithme du coefficient de diffusion du polonium 210 en fonction de l'inverse de la température absolue dans l'argent.

figure 6



Vérification de la loi d'Arrhénius

Variation du logarithme du coefficient de diffusion du polonium 210 dans l'or en fonction de l'inverse de la température absolue.

figure 7

IV-CALCUL DES ERREURS SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION-

Les coefficients de diffusion sont calculés à partir de la relation

$$D = \frac{x^2}{t \cdot \text{Log}(I)} \cdot K$$

où x est la pénétration

I est l'activité

et t la durée de l'expérience

l'erreur sur D est donc:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{2\Delta x}{x} + \frac{\Delta \text{Log}(I)}{\text{Log}(I)} + \frac{\Delta t}{t}$$

l'erreur sur x provient de celle sur le diamètre et de celle sur les pesées:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{2\Delta d}{d}$$

compte tenu des conditions expérimentales, on trouve $\frac{\Delta x}{x} \leq 1\%$

L'erreur sur I est de 2% environ et celle sur le temps, corrections faites, est de 1%. Ce qui entraîne:

$$\frac{\Delta D}{D} \leq 5\%$$

A ces erreurs, il faut ajouter celle sur l'angle d'attaque de l'échantillon. En effet, SHIRN, WADJA et HUNTINGTON 5 ont montré que la pente de la droite $\text{Log}(I)=f(x^2)$ est en réalité égale à

$$-\frac{1}{4Dt} \left[1 - \frac{\varepsilon^2 + 3d^2\alpha^2/4}{24Dt} \right]$$

l'erreur relative sur la connaissance de la pente est donc

égale à:

$$\frac{\xi^2 + 3d^2 \alpha^2/4}{24Dt}$$

où ξ est l'épaisseur salevée

d est le diamètre de l'échantillon

α l'angle d'inclinaison de l'axe de l'échantillon par rapport à l'axe d'usinage

Dans nos expériences, l'angle d'attaque est à peu près constant et de l'ordre de 10^{-5} radian. L'erreur vient surtout du produit Dt . C'est ce qui explique les erreurs élevées sur D que nous affichons dans les expériences à basse température dans le cuivre.

Pour les coefficients de diffusion supérieurs à 10^{-10} cm²/sec., on peut écrire en définitive:

$$7\% \leq \frac{\Delta D}{D} \leq 10\%$$

Les erreurs sur l'énergie d'activation et le facteur de fréquence résultent des erreurs sur le coefficient de diffusion et de celles sur la mesure de température. Elles ont été déterminées graphiquement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) S.M. MAKIN, A.H. ROWE, A.D. LE CLAIRE, Proc. Phys. Soc.
LXX-545-(1957)
- 2) W.L. MERCER, cité par LE CLAIRE, Phil. Mag., 7-141-(1962)
- 3) C.T. TOMIZUKA, E. SONDER, Phys. Rev., 103-1182-(1956)
- 4) S.M. MAKIN, A.H. ROWE, A.D. LE CLAIRE, ident. à 1)
- 5) G.A. SHIRE, E.S. WADJA, H.B. HUNTINGTON, Acta Met., 1-513-(1953)

CHAPITRE IV

INTERPRETATION ET DISCUSSION

DES RESULTATS

I) CONSIDERATIONS GENERALES-

Dans notre travail, nous avons déterminé l'énergie d'activation et le facteur de fréquence caractéristiques de la diffusion du polonium dans le cuivre, l'argent et l'or. Ces trois éléments comportent deux différences fondamentales, en ce qui concerne la diffusion, relativement au polonium:

- une différence de valence

- une différence de période dans la classification périodique des éléments, sauf dans le cas de l'or.

Les caractéristiques principales de ces quatre éléments sont comparées dans le tableau ci-après:

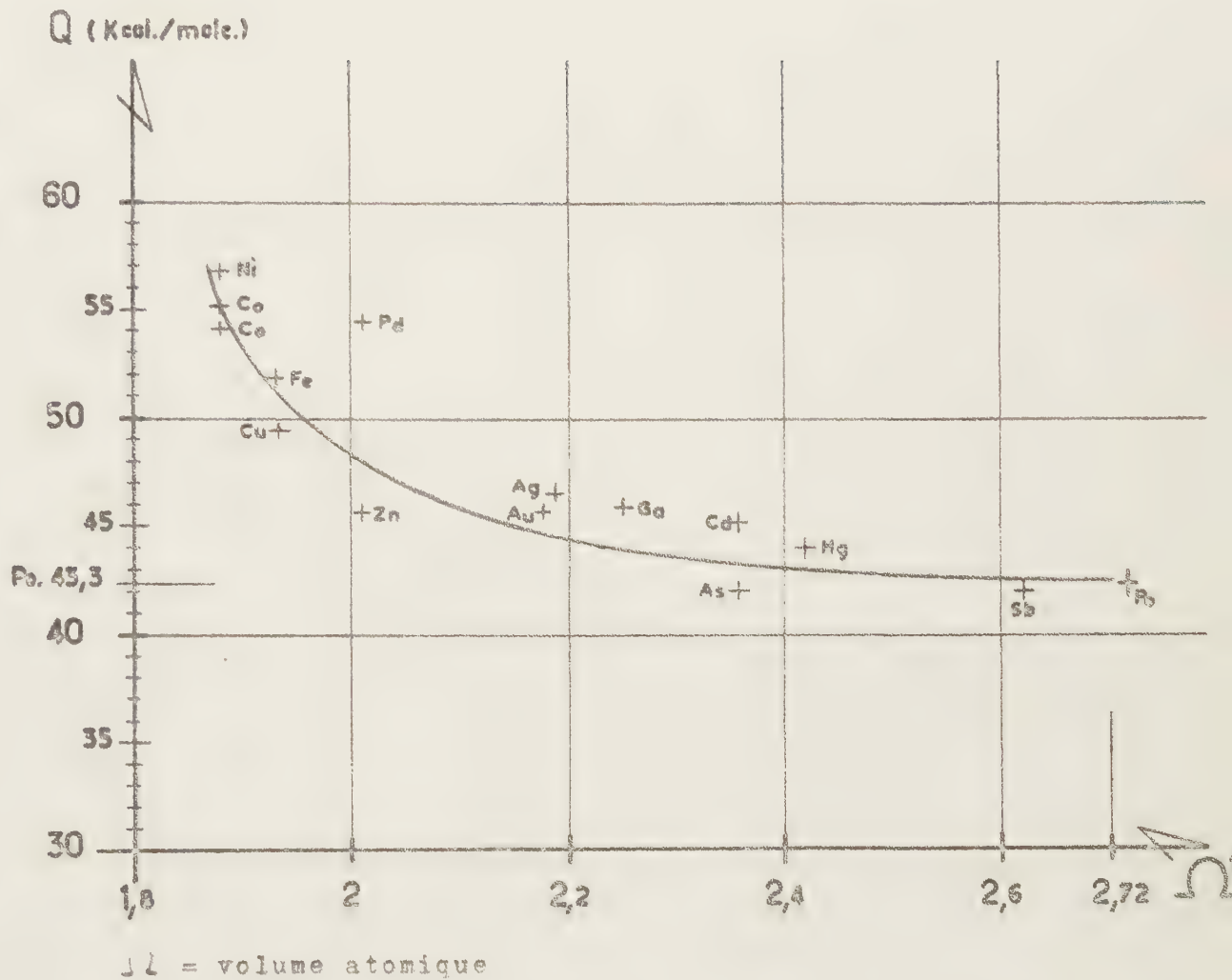
	Cu	Ag	Au	Po
Valence	1	1	1	6
Période	4	5	6	6
Rayon métallique en Å	1,28	1,44	1,44	1,65

Tableau IV-I

Comme nous l'avons dit précédemment, les principales théories reliant les constantes de diffusion aux propriétés individuelles des éléments en solution solide séparent en général les phénomènes en deux parties; l'une due à la différence de valence entre le solvant et l'impureté, l'autre due à l'effet de différence de dimension.

I-1-Effet de dimension-

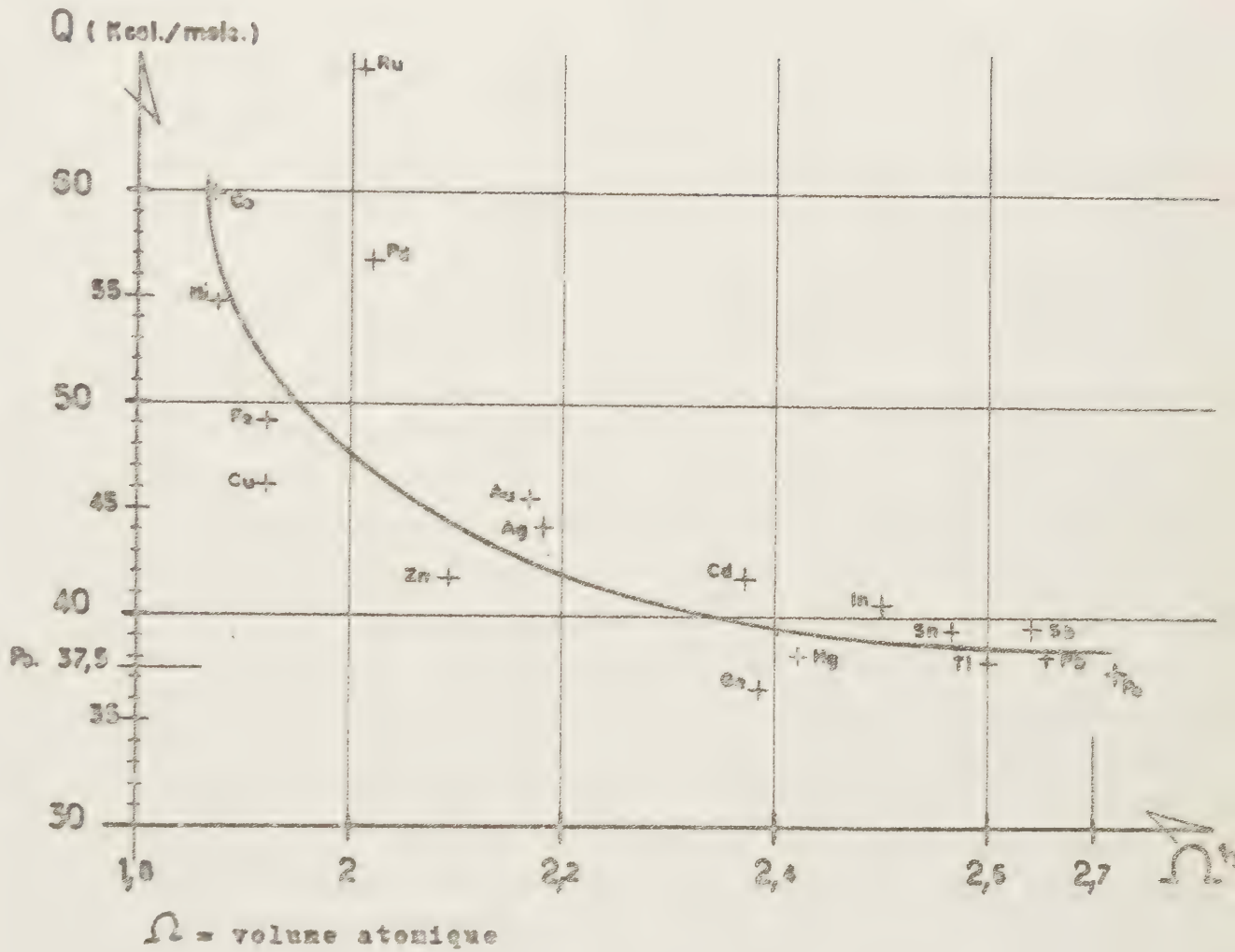
Nous avons reproduit sur les figures IV-1 et IV-2 (d'après Y. ADDA <1>) la variation de l'énergie d'activation



— HETERODIFFUSION DANS LE CUIVRE —

RELATION ENTRE L'ENERGIE D'ACTIVATION Q
ET LE RAYON DE L'ATOME ETRANGER

figure IV-1



— HETERODIFFUSION DANS L'ARGENT —

RELATION ENTRE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION Q
ET LE RAYON DE L'ATOME ÉTRANGER

FIGURE IV-2

en fonction du rayon atomique des impuretés. La figure IV-1 se rapporte à l'hétérodiffusion dans l'argent, la figure IV-2 à l'hétérodiffusion dans le cuivre. En ce qui concerne la diffusion d'impuretés dans l'or, les résultats sont trop peu nombreux pour permettre le tracé d'une courbe.

Si nous regardons ces courbes, sur lesquelles nous avons ajouté nos résultats expérimentaux, nous constatons une décroissance à peu près régulière de l'énergie d'activation lorsque le rayon atomique de l'impureté croît. On peut donc penser que l'effet stérique est net dans les deux cas.

En fait, et indépendamment de nos résultats, il ne semble pas qu'une analyse, basée sur les effets stériques, analogue à celle de OVERHAUSER < 2 > ou de SWALIN < 3 > rende compte avec une assez bonne précision des résultats concernant l'hétérodiffusion. En effet, dans ces deux théories, le changement d'énergie de formation (ΔE_f) d'une lacune auprès d'un atome étranger est négligée. Si le changement d'enthalpie de migration (ΔE_m) est calculé, soit en fonction de la déformation élastique autour de l'atome étranger (OVERHAUSER), soit, en tenant compte de la compressibilité de la sphère atomique (SWALIN), les conclusions des deux auteurs sont souvent en contradiction avec les résultats expérimentaux. Par exemple, les calculs de SWALIN ne prévoient aucun effet stérique dans l'argent où pourtant les énergies d'activation pour l'hétérodiffusion sont nettement différentes de celle de l'autodiffusion du solvant (fig. IV-1). En ce qui concerne le polonium, la différence d'énergie d'activation expérimentale avec l'argent est de -6,8 Kcal/mole.

Nous pouvons maintenant revenir aux courbes et voir qu'en réalité l'importance de l'effet de dimension est incertain : sur la figure IV-1, la série Hg, Tl, Pb, Po montre une variation forte du rayon atomique sans que l'énergie d'activation varie beaucoup; il en est de même sur la figure

IV-2 pour la série As, Sb, Po. Inversement, l'énergie d'activation varie beaucoup entre Cd et Ge (fig.IV-1) sans changement du rayon atomique (même cas pour Cd et As sur l'autre figure).

En conclusion, il ne semble pas que des considérations basées uniquement sur les effets de dimension pourraient permettre de situer nos résultats dans un ensemble homogène. Nous allons donc considérer dans ce qui suit que le polonium se manifeste principalement comme une charge ponctuelle due à sa différence de valence avec le solvant.

I-2- Effets électroniques-

Les figures IV-3 et IV-4 visualisent la variation de l'énergie d'activation pour l'hétérodiffusion (et l'autodiffusion) avec la différence de charge Z entre les atomes étrangers et ceux du solvant, dans l'argent (fig. IV-3) et le cuivre (fig.IV-4). Z est la différence de numéro de colonne des divers éléments dans la classification périodique; il est positif ou négatif suivant que l'élément considéré se place à droite ou à gauche du solvant.

Dans les deux cas, la relation entre l'énergie d'activation pour l'hétérodiffusion dans un solvant donné et Z semble plus nette que lorsque l'on considère les rayons atomiques.

Au regard de ces courbes, il est possible de faire plusieurs remarques:

- la différence d'énergie d'activation entre l'hétérodiffusion d'une impureté et l'autodiffusion du métal de base (ΔQ) est de signe contraire à la différence de charge Z .

- les énergie d'activation pour l'hétérodiffusion des éléments situés à droite de l'argent ou du cuivre dans la classification périodique décroissent à peu près linéairement lorsque Z augmente.

- l'accord relatif à la deuxième remarque est encore plus net si l'on considère les éléments d'une même période

de la classification périodique (abstraction faite de l'élément de la période de même valence que le solvant). Nous pouvons illustrer ceci en considérant les éléments de la 6ième période (Hg, Tl, Pb, Po) dans le cas de la diffusion dans l'argent. Dans le cas du cuivre, les résultats sont moins nombreux, ce qui rend, pour ce métal, cette interprétation un peu incertaine. En ce qui concerne plus particulièrement nos résultats propres, nous pouvons simplement dire qu'ils semblent en harmonie avec ceux déjà existants.

En fait, les deux types de courbes (figure IV-1 et IV-2 et figures IV-3 et IV-4) que nous venons d'analyser sont liées: on sait que le rayon atomique varie périodiquement avec le numéro atomique. Dans ces conditions, si la variation de l'énergie d'activation dépend de ce dernier, il est normal que cette même énergie varie indirectement avec le rayon atomique.

Une théorie électronique parfaite devrait pouvoir rendre compte de tous ces phénomènes et en particulier des effets stériques puisque ceux-ci traduisent en fait les interactions entre les électrons des couches externes des atomes.

C'est pourquoi nous allons essayer d'interpréter nos résultats en utilisant la théorie électronique de LE CLAIRE, actuellement la plus complète, dont nous avons exposé le principe au chapitre I.

II- CALCUL UTILISANT LA METHODE DE LE CLAIRE-

II-1- Base du calcul-

La méthode de LE CLAIRE est basée sur le calcul, à partir de données électroniques, des termes de droite de l'expression:

$$\Delta Q = \delta E_f + \delta E_{m_2} - C \quad (1)$$

6^{ème} PERIODE _____

5^{ème} PERIODE _____

4^{ème} PERIODE - - - - -

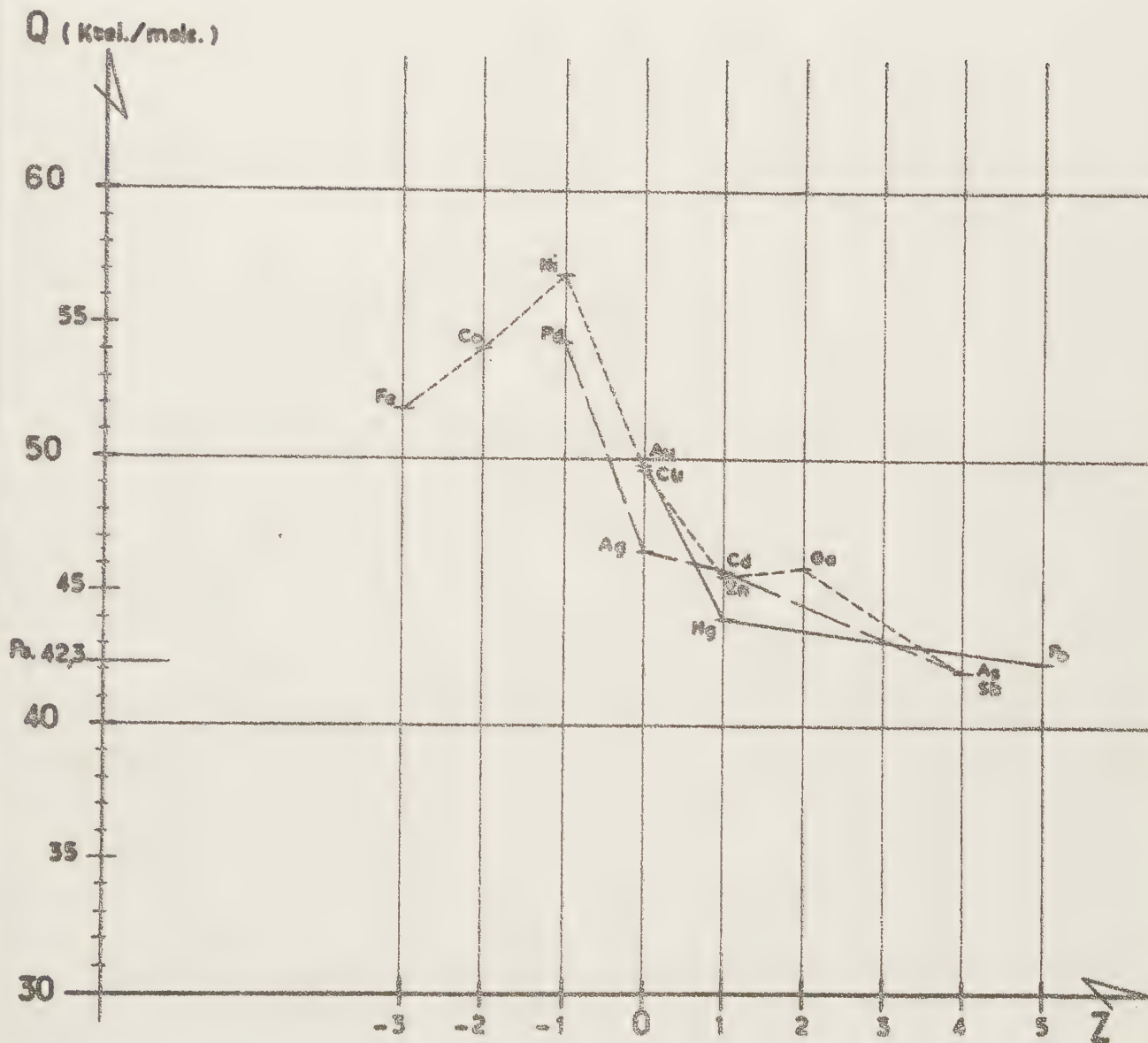


figure IV-3

HETERODIFFUSION

A DILUTION INFINIE DANS LE CUIVRE

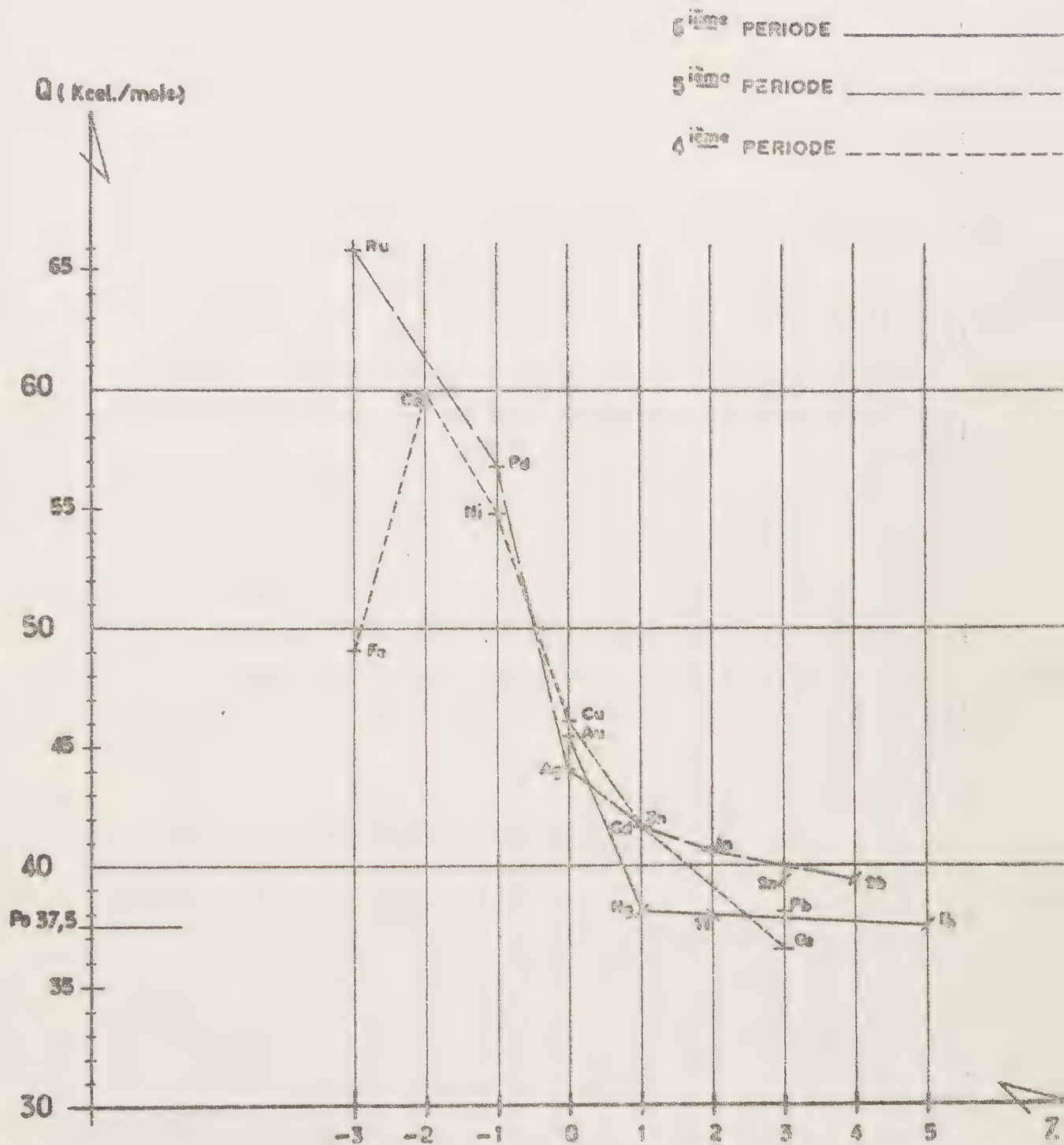


Figure IV-4

HETERODIFFUSION

A DILUTION INFINIE DANS L'ARGENT

RELATION

- ENTRE Q ET LA DIFFERENCE DE VALENCE Z
- ENTRE SOLUTE ET SOLVANT

$$\text{avec} \quad \delta E_f = \Delta H f_2 - \Delta H f_0 \quad (2)$$

$$\delta E_{m_2} = \Delta H m_2 - \Delta H m_0 \quad (3)$$

$$\text{et} \quad C = k \frac{\delta \log f_2}{\delta (1/T)} \quad (4)$$

Avant d'exposer le calcul des différents termes, nous pouvons rappeler ce qu'ils représentent:

δE_f est la différence entre l'énergie qu'il faut fournir au système pour former une lacune dans le solvant en un site proche voisin d'un atome étranger et celle qu'il faut pour former une lacune dans le solvant pur (ou loin d'un atome étranger).

δE_{m_2} est la différence entre la hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir la lacune quand elle s'échange avec un atome étranger et quand elle s'échange avec un atome du solvant pur.

C est le terme de correction de corrélation qui est fonction du facteur de corrélation f_2 et qui par conséquent dépend de la température. Ceci montre qu'en réalité l'indépendance de C de la température n'est qu'une première approximation. De plus comme nous le verrons par la suite, C est loin d'être négligeable.

II-2-Calcul des différents termes de Q

1) Rappel des hypothèses:

On admet que le solvant et l'impureté ne diffèrent que par leur valence, que les charges des ions sont ponctuelles, que la perturbation due aux atomes étrangers est limitée aux premiers voisins et enfin que l'effet de dimension est négligeable.

2) Expression de δE_f

Soit z_1 la valence du solvant et z_2 celle du soluté. Quand on remplace un ion chargé $z_1 e$ fois positivement par un ion chargé $z_2 e$ fois positivement, on crée un excès de charge égal à $(z_2 - z_1)e$

ou encore Ze (d'après la définition de Z). Le surcroît de charge peut être positif ou négatif suivant le signe de Z , e est la valeur absolue de la charge d'un électron.

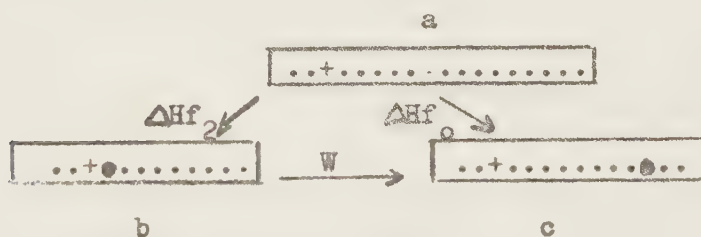
Dans le vide, cet excès de charge créerait un potentiel coulombien égal à $\frac{Ze}{r}$. Il n'en est pas de même dans un métal où les électrons de la bande de conduction sont attirés ou repoussés par cette charge perturbatrice. Il se forme, autour de l'impureté, un écran tel qu'à grande distance le champ électrique créé par l'impureté s'annule. Le potentiel $V(d)$ que l'on doit considérer est donc différent de Ze/r .

Comme $V(d)$ n'est que la perturbation apportée par l'impureté au potentiel du solvant, nous pouvons prendre comme origine des potentiels (potentiel 0) ce dernier.

Si l'on suppose qu'une lacune peut être considérée comme un atome étranger de charge nulle, on peut lui attribuer une charge $-z_1e$ dans le solvant de valence z_1 .

Nous pouvons essayer de voir comment s'exprime ΔE_f en fonction de $V(d)$.

Le schéma ci-dessous représente le bilan énergétique quand on forme une lacune au voisinage d'un atome étranger et quand on la forme loin d'un tel atome:



- + atome étranger
- atome de solvant
- lacune

On part d'un état (a) pris comme origine des enthalpies, où le cristal est sans lacune mais contient une impureté. Pour former une lacune près de cet atome étranger (b), on doit fournir une éner-

gie ΔHf_2 ; si on la forme loin de l'atome étranger (c), on doit fournir une énergie ΔHf_0 . Il est possible de passer de (b) à (c) en éloignant la lacune de l'impureté, pour cela il faut fournir une énergie W. On a donc:

$$\Delta Hf_2 + W = \Delta Hf_0 \quad (5)$$

ce qui entraîne

$$\phi_{Ef} = -W \quad (6)$$

W est la différence entre l'énergie potentielle de la lacune loin de l'impureté et son énergie potentielle à la distance d (paramètre du réseau). Or, une charge $-z_1e$ placée à une distance d d'une perturbation qui crée un potentiel V(d) a, par définition, une énergie potentielle égale à $-z_1eV(d)$.

$$\phi_{Ef} = -z_1eV(d) \quad (7)$$

3) Forme du potentiel-

La forme du potentiel perturbateur est donnée dans le cas d'un solvant monovalent par la solution de l'équation de THOMAS-FERMI, dont une bonne approximation est:

$$V(d) = \frac{Ze}{d} \exp\left(-\frac{d}{\rho}\right) \quad (8)$$

où ρ est le rayon d'écran, qui se calcule en fonction, de la masse m et de la charge e de l'électron, ainsi que du nombre d'électrons libres par unité de volume n_e

$$\rho = \frac{\hbar^2}{4me^2} \left(\frac{\pi}{3n_e} \right)^{1/3} \quad (9)$$

($\hbar$ est la constante de Planck réduite)

En fait, LE CLAIRE utilise une solution plus exacte<5><6><7>

de l'équation de THOMAS-FERMI:

$$V(d) = \alpha \frac{Ze^2}{d} \exp\left(-\frac{d}{\rho}\right) \quad (10)$$

dans cette expression α est une constante de l'ordre de l'unité qui ne dépend que de Z et décroît quand Z augmente. On peut déterminer α pour un Z donné avec une bonne précision si l'on suppose que la formule, $\frac{1-\alpha}{Z^{1/2}} = \text{constante}$, est valable pour les grandes valeurs de Z . Pour la valeur $Z = +5$ correspondant au polonium nous avons calculé α à partir des valeurs données par LE CLAIRE pour le cuivre, l'argent et l'or:

$$\alpha = 0,49 \text{ dans le cuivre}$$

$$\alpha = 0,44 \text{ dans l'argent et l'or}$$

Remarquons que l'équation (9) et par conséquent l'équation (10) ne peuvent être employées que lorsque le solvant est un métal noble; métaux pour lesquels l'approximation de l'électron libre est raisonnable.

4) Calcul de δE_f

Si on remplace dans l'expression (7) $V(d)$ par la valeur que nous venons de définir, δE_f s'écrit:

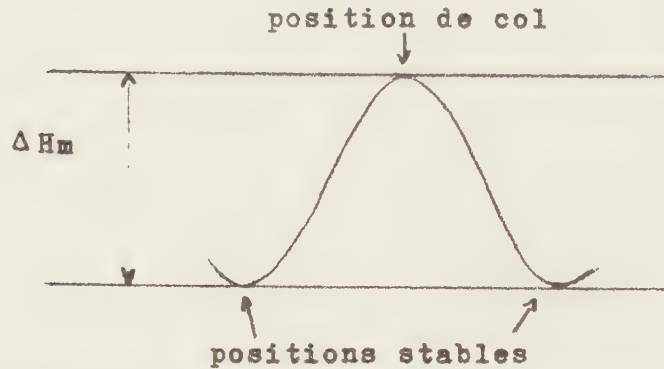
$$\delta E_f = -\frac{Ze^2}{d} \cdot \alpha \cdot \exp\left(-\frac{d}{\rho}\right)$$

(puisque $z_1 = 1$ pour un solvant monovalent)

Les valeurs des différents termes et les résultats des calculs sont donnés dans le tableau IV-II.

5) Expression de ΔE_m -

L'enthalpie de migration ΔH_m est égale à la différence d'enthalpie entre la position de col et la position stable (schéma ci-dessous):



Pour décrire l'état énergétique en position de col, HUNTINGTON < 8 > admet que le système est équivalent à deux demi-lacunes qui encadrent l'ion. L'atome qui saute (atome de solvant ou atome étranger) se trouve donc à mi-chemin entre deux demi-lacunes de charges relatives $-\frac{e}{2}$. Il admet d'autre part que la charge de chaque demi-lacune² est concentrée au centre de gravité de celle-ci, c'est à dire à la distance $(\frac{11}{16})d$ du point critique (figures IV-Va et IV-Vb).

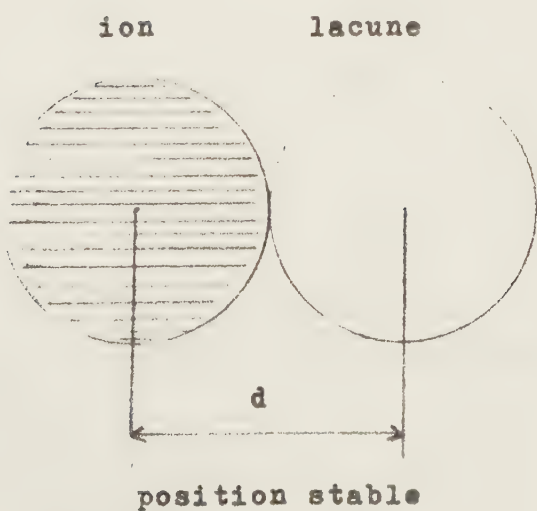


fig. IV-Va

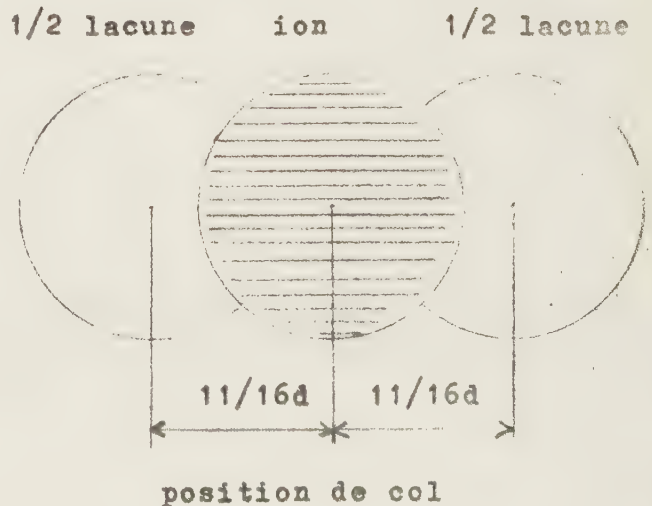


fig. IV-Vb

Il faut remarquer que le choix des centroïdes comme centres effectifs des charges $-1/2e$ est arbitraire, mais qu'il se trouve justifié par les résultats satisfaisants qu'il permet.

Appelons $V(x)$ le potentiel créé par l'ion; l'énergie potentielle de la lacune en position stable est égale, comme nous l'avons vu, à $-eV(d)$. En position de col elle est égale, si l'on adopte ce modèle, à:

$$2 \left(-\frac{e}{2} \right) V \left(\frac{11}{16} d \right)$$

donc

$$\Delta H_m = e \left[V(d) - V \left(\frac{11}{16} d \right) \right]$$

Pour le solvant pur on a:

$$\Delta H_{m_0} = e \left[V_0(d) - V_0 \left(\frac{11}{16} d \right) \right]$$

Pour l'impureté on a:

$$\Delta H_{m_2} = e \left[V_2(d) - V_2 \left(\frac{11}{16} d \right) \right]$$

Mais on sait que

$$V_2(x) - V_0(x) = V(x) \quad \text{potentiel perturbateur}$$

$$\text{donc } \delta E_{m_2} = e \left[V(d) - V \left(\frac{11}{16} d \right) \right]$$

$$\text{et } \delta E_f + \delta E_{m_2} = - e V \left(\frac{11}{16} d \right)$$

Dans cette expression, il suffit de remplacer le potentiel par la valeur définie en (10) pour pouvoir calculer δE_{m_2} .

6) Expression de C-

Nous avons vu que C est égal à:

$$C = k \frac{\partial \log f_2}{\partial (1/T)}$$

avec:

$$f_2 = \frac{w_1 + w_3 \cdot 7/2}{w_1 + w_2 + 7/2 w_3} \quad (12)$$

(cette expression de f_2 est celle de LIDIARD et LE CLAIRE <9>)
dans cette formulation de f_2 , les termes w sont donnés chacun par une loi de Boltzmann. Si on inclus le terme d'entropie dans V , on a:

$$w_1 = V_1 \exp(- \Delta H_{m1}/kT)$$

$$w_2 = V_2 \exp(- \Delta H_{m2}/kT)$$

$$w_3 = V_3 \exp(- \Delta H_{m3}/kT)$$

dans ces expressions - w_1 est la fréquence d'échange entre un atome de solvant voisin de l'impureté et la lacune (saut non-dissociatif).

- w_3 est la fréquence d'échange d'un atome de solvant non voisin de l'impureté avec la lacune (saut dissociatif).

f_2 peut alors s'écrire:

$$f_2 = \frac{V_1 \exp(- \Delta H_{m1}/kT) + V_3 7/2 \exp(- \Delta H_{m3}/kT)}{V_1 \exp(- \Delta H_{m1}/kT) + V_2 \exp(- \Delta H_{m2}/kT) + 7/2 V_3 \exp(- \Delta H_{m3}/kT)} \quad (13)$$

En divisant numérateur et dénominateur de f_2 par $\exp(-\Delta H_{m0}/kT)$ on fait apparaître les quantités δH_{m1} , δH_{m2} et δH_{m3} ainsi que les rapports $\frac{V_1}{V_0}$, $\frac{V_2}{V_0}$ et $\frac{V_3}{V_0}$.

Or, $\frac{V_1}{V_0}$ et $\frac{V_3}{V_0}$ sont des rapports qui se réfèrent aux

vibrations des mêmes espèces atomiques et aux quelles on peut attribuer, d'après MANNING <10> , la valeur 1. D'autre part, $\frac{V_L}{V_0}$ peut être obtenu à partir des expressions des coefficients de diffusion D_{A*}^A et D_{B*}^A et de celle de ΔQ :

$$\frac{V_L}{V_0} = \frac{A_2 f_0 \exp(C/kT)}{A_0 f_2} \quad (14)$$

où A_2 et A_0 sont respectivement: le facteur de fréquence d'hétérodifusion et le facteur de fréquence d'autodifusion.

Sans entrer dans le détail des calculs, on peut finalement écrire que C satisfait à l'équation implicite suivante:

$$C = \frac{A_2}{A_0} f_0 \exp(C/RT).$$

$$\left\{ \frac{(\delta E_{m_2} - \delta E_{m_1}) \exp(-\frac{\delta E_{m_2} + \delta E_{m_1}}{RT}) + 7/2 (\delta E_{m_2} - \delta E_{m_3}) \exp(-\frac{\delta E_{m_2} + \delta E_{m_3}}{RT})}{\left[\exp(-\frac{\delta E_{m_1}}{RT}) + 7/2 \exp(-\frac{\delta E_{m_3}}{RT}) \right]^2} \right\} \quad (15)$$

dans laquelle nous avons remplacé la constante k par R (constante des gaz parfaits), car en général on cherche à obtenir des calories par mole. On a $R = k \mathcal{N} = 1,98 \text{ cal/mole.degré}$.

Malgré l'apparente complexité de cette expression, nous voyons qu'il suffit de déterminer δE_{m_1} et δE_{m_3} pour résoudre cette équation.

6-1) Calcul de δE_{m_1}

Dans une structure du type CFC, les centres des trois atomes, qui sont les plus proches voisins les uns des autres,

sont les sommets d'un triangle équilatéral. Si on adopte le même modèle que pour le calcul de δE_f et de δE_{m_2} , la position de col, pour le saut d'un atome de solvant entre deux positions chacune proche voisine d'un atome étranger, est donnée par la figure IV-VI.

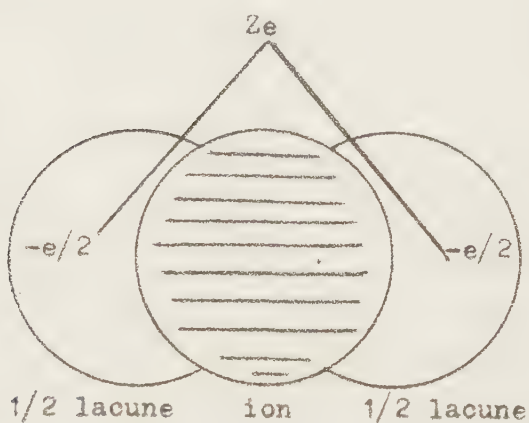


figure IV-VI

La distance de la charge Ze à chacune des charges $-e/2$ est $1,106d$, d'où:

$$\delta E_f + \delta E_{m_1} = -eV(1,106d)$$

Les valeurs de δE_{m_1} pour les différents solvants sont données dans le tableau IV-II.

6-2) Calcul de δE_{m_3}

On peut calculer δE_{m_3} en utilisant le même modèle que pour δE_{m_2} et δE_{m_1} (deux demi-lacunes à la position critique).

Il y a trois cas à considérer qui correspondent aux trois types possibles de sauts dissociatifs des atomes de solvant voisins de la lacune. Nous ne donnerons pas le détail des calculs. La valeur moyenne de δE_{m_3} est calculée de la manière suivante:

$$\exp\left(-\frac{\delta E_{m_3} \text{ moyen}}{RT}\right) = \frac{1}{3} \sum \exp\left(-\frac{\delta E_{m_3}}{RT}\right)$$

Pour faire ce calcul, nous avons utilisé la valeur $RT = 2 \text{ Kcal/mole}$, qui correspond à $T = 897^\circ\text{C}$.

6-3) Calcul de C, f_2 , $\frac{w_2}{w_0}$ et $\frac{v_1}{v_0}$

En remplaçant f_0 , δE_{m_1} , δE_{m_2} , δE_{m_3} par leurs valeurs calculées, A_2 et A_0 par les valeurs des facteurs de fréquence expérimentaux, on obtient C pour la température $T = 897^\circ\text{C}$. Cette valeur de T a été choisie pour permettre la comparaison de nos résultats avec ceux de LE CLAIRE. Elle correspond, à moins de 40°C , à la moyenne des températures de nos mesures dans chacun des trois solvants.

Les facteurs de fréquence expérimentaux relatifs à l'autodiffusion sont donnés par MERCER <11> pour le cuivre, TOMIZUKA <12> pour l'argent et MAKIN <13> pour l'or.

f_2 s'écrit, à l'aide des équations (1) (12) et (13):

$$f_2 = 1 - \frac{(A_2/A_0) f_0 \exp(C/RT) \exp(-\delta E_{m_2}/RT)}{\exp(-\delta E_{m_1}/RT) + 7/2 \exp(-\delta E_{m_3}/RT)}$$

Cette expression permet le calcul de f_2 et doit lui donner une valeur comprise entre 0 et 1.

La valeur de $\frac{v_1}{v_0}$ est obtenue à partir de (14), ce qui donne w_2/w_0 puisque:

$$\frac{w_2}{w_0} = \frac{v_1}{v_0} \exp\left(-\frac{\delta E_{m_2}}{RT}\right)$$

Toutes les valeurs calculées, ainsi que les données expérimentales, sont consignées dans le tableau IV-II.

	Cu	Ag	Au
α	0,49	0,44	0,44
ρ	0,55	0,58	0,58
f_0	0,818	0,818	0,818
RT	2Kcal/m.	2Kcal/m.	2Kcal/m.
A_2	0,12 cm ² /sec.	0,3 cm ² /sec.	0,06 cm ² /sec.
A_0	0,62 "	0,44 "	0,09 "
δE_f	-3,15	-1,96	-1,96
δE_{m_2}	-16,30	-11,20	-11,20
δE_{m_1}	1,40	0,90	0,90
δE_{m_3}	0,39	0,24	0,24
C	-11,49	-8,10	-8,08
Q _{auto.}	49,5	44,2	41,7
Q _{hété.}	42,3	37,5	35,6
$\Delta Q_{expé.}$	-7,2	-6,7	-6,1
$\Delta Q_{théo.}$	-7,96	-5,06	-5,08
r_2	0,48	0,30	0,32
v_2/v_0	0,00105	0,033	0,030
w_2/w_0	3,63	8,99	8,10

Toutes les énergies sont exprimées en Kcal/mole.

Tableau IV-II

III- DISCUSSION DE L'INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES RESULTATS-

1) Comparaison entre les différences d'énergie d'activation théoriques et expérimentales:

Le tableau IV-II résume les valeurs des termes que nous avons calculé. On remarque que la théorie prévoit correctement le signe de ΔQ . Dans les trois cas les ΔQ théoriques et expérimentaux sont négatifs, ce qui permet de qualifier le polonium d'impureté rapide: c'est à dire que l'énergie d'activation d'hétérodifusion du polonium dans chacun des trois métaux est plus faible que celle d'autodiffusion correspondante.

Dans un solvant donné, l'accord entre les deux grandeurs (ΔQ théorique et ΔQ expérimental) est assez bon, car leur différence est inférieure à 1,7Kcal/mole. On constate que, contrairement aux cas de la diffusion du polonium dans l'argent et l'or, le ΔQ théorique est, dans le cuivre, supérieur, en valeur absolue, au ΔQ expérimental. Il est difficile de dire si cette inversion provient des erreurs expérimentales (C dépend de A_2 et ΔQ_{exp} . des énergies d'activation expérimentales) ou d'effets négligés par la théorie (effet stérique par exemple). Electroniquement et stériquement le polonium est très éloigné du cuivre.

Si maintenant on compare les mêmes grandeurs dans l'argent et l'or, on peut voir que l'accord est meilleur dans ce dernier métal. Si on se rappelle les hypothèses de départ de la théorie de LE CLAIRE, il semble normal que la concordance soit meilleure lorsque l'impureté fait partie de la même période que le solvant. En effet, dans une même période les couches électroniques sont identiques, à l'exception de la couche externe qui est plus ou moins remplie. Les ions

ne différent, dans ce cas, que par leur charge. La différence de charge est alors effectivement ponctuelle et sise au centre de l'ion. C'est donc le seul cas où, pour expliciter nos résultats, nous pouvons attribuer de façon certaine la différence de charge +5 (corrigée par le facteur α) au polonium. A partir de cette remarque, on peut alors expliquer que l'accord soit moins bon dans l'argent.

Cependant, nous avons pu noter que pour l'or et l'argent les seules grandeurs qui diffèrent sont les grandeurs expérimentales. Les calculs théoriques attribuent pour ces métaux la même valeur à α et à ρ . Dans ces conditions, il est normal que, pour ces deux solvants, les ΔQ théoriques soient pratiquement égaux, puisque les rapports A_2/A_0 sont très voisins. L'accord entre ΔQ théorique et ΔQ expérimental viendrait principalement des valeurs relatives des constantes expérimentales.

2) Discussion des autres termes-

Les différentes valeurs de f_2 calculées pour 1000°K sont inférieures à 9/11 (valeur de f_0 donnée par LE CLAIRE), ce qui respecte la règle générale pour les solutés dont la différence de charge Z est positive. Remarquons que le calcul de f_2 est estimatif, puisqu'il implique la connaissance de A_2 et A_0 .

Les valeurs de v_2/v_0 montrent que dans les trois cas v_2 est plus petit que v_0 (particulièrement dans le cuivre). L'influence de la grande valeur (négative) de δE_{m_2} , qui tend à donner une vitesse d'échange entre lacune et atome étranger plus grande qu'entre lacune et atome de solvant, est particulièrement compensée par une décroissance de v_2 par rapport à v_0 . En fait, les rapports w_2/w_0 sont comparables aux valeurs correspondantes de $\exp(-\delta E_f/RT)$, si bien que l'effet de l'interaction électrostatique qui accroît la concentration en

lacunes près de l'impureté est aussi important, pour rendre D_{B*}^A supérieur à D_{A*}^A , que l'effet de l'augmentation de la fréquence des sauts des atomes étrangers par rapport à ceux des atomes du solvant, ceci en dépit du fait que δE_{m_2} est plus grand que δE_f . Dans chaque cas v_2/v_0 n'est pas assez petit pour rendre w_2/w_0 fractionnaire, ce qui est en accord avec le fait que f_2 est plus petit que 9/11.

L'accord entre les rapports D_{B*}^A/D_{A*}^A expérimentaux et théoriques pour un métal donné est fonction de celui des ΔQ correspondants, puisque:

$$\frac{D_{B*}^A}{D_{A*}^A} \text{ (théo. ou expé) } = \frac{A_2}{A_0} \exp\left(- \frac{\Delta Q \text{ théo. ou expé.}}{RT} \right)$$

Les ΔQ théoriques et expérimentaux sont peu différents, mais la présence du terme exponentiel peut faire varier D_{B*}^A/D_{A*}^A du simple au double(cas de l'argent-tableau IV-III).

	D_{B*}^A/D_{A*}^A théorique	D_{B*}^A/D_{A*}^A expérimental
Cu	10,3	7,0
Ag	8,7	19,4
Au	8,4	14,0

Tableau IV-III

Les valeurs de ces rapports sont celles obtenues pour 1000°K (827°C). On voit que le coefficient d'hétérodiffusion

du polonium dans un solvant donné est du même ordre de grandeur que le coefficient d'autodiffusion du solvant. Pour chacun des trois métaux étudiés, le coefficient d'hétérodiffusion du polonium est environ 10 fois supérieur au coefficient d'autodiffusion correspondant.

3) Comparaison de nos résultats avec ceux donnés par LE CLAIRE

3-1) Dans le cuivre:

Nous avons reproduit sur le tableau IV-IV les résultats obtenus par LE CLAIRE pour la diffusion d'impuretés hétérovalentes de différence de charge Z positive dans le cuivre. A ces résultats nous avons ajouté ceux que nous avons obtenus.

Impuretés dans le cuivre: $A_0 = 0,62 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ $Q_0 = 49,56 \text{ Kcal/mole}$ (11)								
Ref.		Z	A_2	C^*	$\delta E_{m_2} + \delta E_f$	ΔQ_{th}	ΔQ_{ex}	%erreur
14	Zn	+1	0,34	-2,35	-6,10	-3,75	-3,96	-5
15	Ga	+2	0,55	-6,36	-10,61	-4,25	-3,66	+16
15	As	+4	0,12	-9,36	-17,42	-8,06	-7,56	+6,5
16	Cd	+1	0,94	-3,55	-6,10	-2,55	-3,86	-34
17	Sb	+4	0,34	-11,10	-17,42	-6,32	-7,56	-16,5
15	Hg	+1	0,35	-2,4	-6,10	-3,7	-5,56	-33
18	Tl	+2	0,71	-6,75	-10,61	-3,86	-6,10	-37
	Po	+5	0,12	-11,49	-19,45	-7,96	-7,20	+11

* Valeur de C pour $RT=2$

Tableau IV-IV

Les facteurs de fréquence des différents métaux, dont celui du polonium, sont peu différents de celui du cuivre et en général inférieurs à ce dernier. La diminution d'énergie d'activation expérimentale dans la série Hg, Tl, Po est assez régulière, mais il manque les résultats concernant le plomb et le bismuth pour compléter la 6ième période. On peut simplement penser que les énergies d'activation pour l'hétérodiffusion de ces deux métaux dans le cuivre devraient être comprises entre celle du thallium et celle du polonium.

Les résultats sont moins concordants en ce qui concerne les ΔQ théoriques, particulièrement pour le polonium par rapport aux métaux de la même période. Hg et Tl ont des ΔQ théoriques inférieurs aux ΔQ expérimentaux, le pourcentage d'erreur est dans les deux cas largement négatif. C'est le phénomène inverse qui se produit pour le polonium, celui-ci diffuserait donc moins vite que ne le prévoit la théorie. Mais, nous pouvons rappeler que cet effet peut aussi bien être dû aux erreurs expérimentales qu'aux approximations théoriques.

Pour conclure, il semble que nos résultats s'intègrent assez bien à l'ensemble de ceux donnés par LE CLAIRE.

3-2) Dans l'argent-

Nous avons, comme pour le cuivre, reproduit les résultats obtenus par LE CLAIRE dans l'argent et ajouté les nôtres (tableau IV-V).

Nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment en ce qui concerne les facteurs de fréquence et les énergies d'activation expérimentales; à ces remarques, nous pouvons ajouter les suivantes:

- l'accord entre théorie et expérience est particulièrement bon pour les métaux qui font partie de la même période que l'argent(de l'ordre de -5%)

- pour les éléments de la 6ième période (Hg, Tl, Pb et Po)

l'accord ne se fait plus qu'à -25% près en moyenne (-40% pour le mercure)

-l'ensemble des résultats de la sixième période est homogène

-pour tous les métaux les ΔQ théoriques sont inférieurs aux ΔQ expérimentaux

Impuretés dans l'argent:								
$A_0 = 0,44 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ $D_0 = 44,27$ $\langle 12 \rangle$								
Ref		Z	A_2	C^*	$\delta E_{m_2} + \delta E_f$	$\Delta Q_{th.}$	$\Delta Q_{ex.}$	%erreur
19	Cd	+1	0,44	-1,85	-4,30	-2,25	-2,57	-4,5
19	In	+2	0,41	-3,94	-7,34	-3,40	-3,64	-6,5
19	Sn	+3	0,25	-5,15	-9,80	-4,65	-4,97	-6,5
20	Sb	+4	0,17	-6,22	-11,92	-5,70	-5,95	-4
21	Hg	+1	0,08	-0,62	-4,30	-3,68	-6,17	-40
21	Tl	+2	0,15	-2,68	-7,34	-4,66	-6,37	-27
22	Pb	+3	0,22	-4,96	-9,80	-4,84	-6,17	-22
	Po	+5	0,30	-8,10	-13,16	-5,06	-6,77	-26

* C pour RT=2

Tableau IV-V

Dans le cas de l'argent, nous avons donc deux groupes de résultats nettement différents.

D'après LE CLAIRE, le manque de concordance entre théorie et expérience, lorsque l'impureté appartient à la sixième période, serait explicable, du moins en partie, par l'intervention de l'effet suivant: la structure électronique des éléments

de la sixième période diffère de celle de l'argent par des couches électroniques complètes jusque 5d. L'électron 5s de l'argent tendrait à se comporter, auprès d'une impureté présentant une telle structure, comme un électron 6s, ce qui modifierait le potentiel perturbateur. Il ajoute qu'une étude basée sur un tel effet pourrait améliorer l'accord avec l'expérience, mais que le fait pour un solvant et un soluté d'être dans des périodes différentes de la classification n'est pas simple à analyser

3-3) Dans l'or-

Il n'y a qu'une seule impureté de différence de charge Z positive, autre que le polonium, dont on ait déterminé les constantes de diffusion; il s'agit du mercure <23>. Nous avons calculé pour ce métal la valeur théorique de ΔQ , ces résultats sont consignés sur le tableau IV-VI

Impuretés dans l'or:							
		$A_0 = 0,091 \text{ cm}^2/\text{sec.}$		$D_0 = 41,7 \text{ Kcal/mole}$		13	
	Z	A_2	C^*	$\delta E_{m_2} + \delta E_f$	$\Delta Q_{th.}$	$\Delta Q_{ex.}$	% erreur
Hg	+1	0,116	-2,08	-4,30	-2,22	-4,3	-48
Po	+5	0,06	-8,08	-13,16	-5,08	-6,1	-17

* C pour $RT = 2$

Tableau IV-VI

Bien que le mercure et le polonium fassent partie de la même période, il semble difficile de trouver un accord entre les résultats. Le pourcentage d'erreur entre $\Delta Q_{théorique}$ et $\Delta Q_{expérimental}$ est très élevé dans le cas du mercure, mais il

n'est pas possible d'en tirer pour autant des conclusions.

IV- CONCLUSIONS-

Dans notre travail, nous avons déterminé les constantes caractérisant la diffusion à dilution infinie du polonium dans le cuivre, l'argent et l'or. Ces constantes ont été obtenues à partir d'expériences nécessitant une solution inhabituelle de l'équation de Fick. Nous avons tenté de montrer de manière théorique que la présence d'un dépôt électrolytique épais, du même métal que le métal de base, n'influe pas sur le coefficient d'hétérodiffusion du polonium; ceci a été confirmé expérimentalement.

Les résultats obtenus peuvent être représentés par les expressions suivantes:

$$\text{dans le cuivre} \quad D_{\text{Po}}^{\text{Cu}} = 0,12 \exp\left(-\frac{42300}{RT}\right)$$

$$\text{dans l'argent} \quad D_{\text{Po}}^{\text{Ag}} = 0,30 \exp\left(-\frac{37500}{RT}\right)$$

$$\text{dans l'or} \quad D_{\text{Po}}^{\text{Au}} = 0,06 \exp\left(-\frac{35600}{RT}\right)$$

Nous avons essayé d'interpréter ces résultats sur des bases théoriques à partir de modèles existants.

En ce qui concerne l'effet stérique, il est possible que les dimensions de l'atome de polonium soient en rapport avec sa faible énergie d'activation d'hétérodiffusion (par comparaison avec l'énergie d'activation d'autodiffusion du solvant). Cependant, il semble que cette corrélation ne soit que l'effet indirect de la différence entre sa charge et celle du solvant.

Les valeurs théoriques des énergies d'activation calculées à l'aide du modèle de LE CLAIRE, qui considère la perturbation électrostatique au voisinage d'une impureté supposée porter une charge ponctuelle en son centre, semblent en assez bon accord avec l'expérience. La perfection de cet accord est variable avec le solvant: dans l'argent, nos résultats sont comparables à ceux obtenus pour d'autres métaux de la même période; dans le cuivre, la discordance est nette, mais il est possible qu'elle soit due aux erreurs expérimentales.

Une correction du modèle électrostatique pour tenir compte de l'effet de taille du polonium sur les différents solvants n'est pas possible dans l'état actuel des connaissances sur les propriétés physiques de cet élément. Il en est de même pour une analyse identique à celle de GERL <24>, qui nécessite la connaissance de la section efficace de résistivité et du pouvoir thermoélectrique du polonium.

Notons que pour le cuivre, il existe une imprécision sur les constantes d'autodiffusion, KUPER et col. <25> ayant publié les valeurs $Q_0 = 47,1$ Kcal/mole et $A_0 = 0,2$ cm²/sec. . L'analyse théorique de nos résultats à partir de ces données n'est pas meilleure que celle faite à partir des résultats de MERCER.

Il serait souhaitable de reprendre nos résultats, dans le cas de l'or, lorsque d'autres constantes d'hétérodifusion seront connues, et, dans leur ensemble, si les propriétés physiques du polonium parviennent à être mieux connues.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Y. ADDA, J. PHILIBERT, "La diffusion dans les solides", Presses universitaires de France (Paris) (1966)
- 2) A.W. OVERHAUSER (1953), cité par D. LAZARUS dans Solid State Physics, 10, 71-126-(1960)
- 3) R.A. SWALIN, Acta Met., 5-443-(1957)
- 4) A.D. LE CLAIRE, Phil. Mag., 7-141-(1962)
- 5) H. FUJIWARA, J. Phys. Soc., Japan, 10-339-(1955)
- 6) L.C.R. ALFRED, N.H. MARCH, Phys. Rev., 103-857-(1956)
- 7) K. UMEDA, KOBAYASHI, J. Phys. Soc., Japan, 13-148-(1958)
- 8) H.B. HUNTINGTON, Phys. Rev., 61-325-(1942)
- 9) A.D. LE CLAIRE, A.B. LIDIARD, Phil. Mag., 1-518-(1956)
- 10) J.R. MANNING, Phys. Rev., 116-819-(1958)
Phys. Rev. Letters, 1-365-(1958)
- 11) W.L. MERCER, Thèse, Université de Leeds (1955)
- 12) C.T. TOMIZUKA, E. SONDER, Phys. Rev., 103-1182-(1956)
- 13) S.M. MAKIN, A.H. ROWE, A.D. LE CLAIRE, Proc. Phys. Soc.,
LXX-545-(1957)
- 14) J. HINO, C. TOMIZUKA, C. WERT, Acta Met., 5-41-(1957)
- 15) C.T. TOMIZUKA, Sol. Stat. Phys., Academic Press (1960)
10-117.
- 16) T. HIRONE, N. KUNITOMI, M. SAKAMOTO, H. YAMAKI, J. Phys. Soc. Japan, 13-8-838-(1958)
- 17) M.C. INMAN, L.W. BARR, Acta Met., 8-112-(1960)
- 18) S. KOMURA, N. KUNITOMI, J. Phys. Soc. Japan, 18-Sup. II, 208-(1963)
- 19) C.T. TOMIZUKA, L. SLIFKIN, Phys. Rev., 96-3-610-(1954)
- 20) E. SONDER, L. SLIFKIN, Phys. Rev., 93-970-(1954)
- 21) R.E. HOFFMAN, Acta Met., 6-95-(1958)
- 22) R.E. HOFFMAN, D. TURNBULL, E.W. HART, Acta Met., 3-417-(1955)

- 23) A.J. MORTLOCK, A.H. ROWE, Phil. Mag., 11-1157-(1965)
- 24) M. GERL, rapport CEA R3096-(1966)
- 25) A. KUPER, H. LETAW, L. SLIFKIN, E. SONDER, C.T. TOMIZUKA,
Phys. Rev., 96-1224-(1954); 98-1870-(1955)

Remarque: la quasi totalité des références citées peuvent être retrouvées dans le livre de Y. ADDA et J. PHILIBERT (ref. 1).

LISTE DES AUTEURS CITES:

Y. ADDA 4(12) 13(12) 15(12) 73(1)
L. C. R. ALFRED 83(6)
K. W. BAGNALL 20(4,5) 26(10,11) 27(13)
J. M. BARLETT 8(16)
L. W. BARR 95(17)
M. BENDAZOLLI 34(17)
M. BEYELER 34(17)
M. G. BLUMAN 27(14)
H. BROSS 8(14)
M. CURIE 19(3)
A. DEBIERNE 19(3)
R. W. M. D'EYE 20(4,5)
G. J. DIENES 8(16)
T. E. EYLES 2(4)
K. W. FOSTER 2(4)
J. H. FREEMAN 20(4)
H. FUJIWARA 83(5)
F. G. FUMI 8(13)
M. GERL 100(24)
M. HAISSINSKY 19(1) 26(7) 27(12)
E. W. HART 97(22)

Nota: le premier nombre est le numéro de la page et le
nombre entre parenthèses est le numéro de la référence.

G. HEVESY 2(1,3)
J. HINO 95(14)
T. HIRONE 95(16)
R. E. HOFFMAN 97(21,22)
H. B. HUNTINGTON 8(15) 12(19) 69(5) 85(8)
M. C. INMAN 95(17)
H. JEDRZEJOWSKY 2(2)
W. JOST 4(8)
KOBAYASHI 83(7)
S. KOMURA 95(18)
N. KUNITOMI 95(16,18)
A. KUPER 100(25)
D. LAZARUS 2(6) 4(9) 11(6)
A. D. LE CLAIRE 2(7) 11(7) 16(20) 58(1) 65(2) 78(4) 87(9)
98(13)
H. LETAW 100(25)
A. B. LIDIARD 16(20) 87(9)
S. M. MAKIN 58(1) 98(13)
J. R. MANNING 16(21) 88(10)
N. H. MARCH 83(6)
L. et T. MEITES 26(6)
W. L. MERCER 65(2) 95(11)
A. J. MORTLOCK 98(23)
H. V. MOYER 26(8)
A. OBRUSHEVA 2(1)

J. PHILIBERT 4(12) 13(12) 15(12) 73(1)
J. H. J. POOLE 2(5)
E. C. RINKER 30(16)
A. H. ROWE 58(1) 65(13) 98(23)
H. SAKAMOTO 95(16)
J. W. SCHULTE 19(2)
A. SEEGER 8(14)
W. SEITH 4(10)
F. SEITZ 8(15)
P. SHEWMON 4(11)
G. A. SHIRN 69(5)
L. SLIPKIN 97(19,20) 100(25)
E. SONDER 65(3) 97(12,20) 100(25)
R. A. SWALIN 11(17) 76(3)
C. T. TOMIZUKA 65(3) 95(14,15) 97(12,19) 100(25)
L. H. TREIMAN 27(14)
D. TURNBULL 97(22)
K. UMEDA 83(7)
E. S. WADJA 69(5)
C. WERT 95(14)
R. F. WHERMAN 26(9)
J. N. T. WHITE 2(5)
C. F. WILLIAMSON 35(18)
H. YAMAKI 95(16)

